

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

Sabina Karzalko

**Utjecaj parametara prešanja i skladištenja na iskorištenje i
oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina
sativa* L.)**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, lipanj 2016.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za prehrambene tehnologije
Katedra za prehrambeno inženjerstvo
Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija ulja i masti
Tema rada je prihvaćena na X sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek održanoj 10. srpnja 2014.
Mentor: izv. prof. dr. sc. *Tihomir Moslavac*
Pomoć pri izradi: *Daniela Paulik*, kemijski tehničar

**UTJECAJ PARAMETARA PREŠANJA I SKLADIŠTENJA NA ISKORIŠTENJE I OKSIDACIJSKU STABILNOST
HLADNO PREŠANOG ULJA PODLANKA (*Camelina sativa* L.)**

Sabina Karzalko, 180/DI

Sažetak:

U ovom radu ispitivan je utjecaj parametara prešanja i skladištenja na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka. Proizveli smo hladno prešano ulje *Cameline sative* L., koristeći pužnu prešu i ispitivali smo utjecaj procesnih parametara prešanja (temperatura glave preše, veličina otvora glave preše za izlaz pogače i brzina pužnice-frekvencija elektromotora) na iskorištenje ulja. Na proizvedenom ulju ispitivali smo utjecaj dodatka prirodnih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost ulja. Prirodni antioksidansi koji su korišteni u svrhu ispitivanja dodataka antioksidansa su: ekstrakt zelenog čaja, ekstrakt ružmarina tip Oxy Less CS i ekstrakt nara. Za određivanje efikasnosti proizvodnje ulja provedeno je određivanje udjela ulja u pogači. Frekvencija elektromotora, veličina nastavka za izlaz pogače i temperatura zagrijavanja glave preše utječe na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja. Skladištenjem ulja 6 mjeseci u tamnom prostoru (pri sobnoj temperaturi) došlo je do znatnog porasta Pbr u 5. i 6. mjesecu. Dodatkom ekstrakta ružmarina ostvarena je bolja zaštita ulja od oksidacije u odnosu na ekstrakt zelenog čaja i nara.

Ključne riječi: *Camelina sativa* L., hladno prešanje, antioksidansi

Rad sadrži: 70 stranica
8 slika
15 tablica
53 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- | | |
|--|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. Andrija Pozderović | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. Tihomir Moslavac | član-mentor |
| 3. izv. prof. dr. sc. Vedran Slaćanac | član |
| 4. izv. prof. dr. sc. Jurislav Babić | zamjena člana |

Datum obrane: 2. lipnja, 2016.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Food Technologies
Subdepartment of Food Engineering
Franje Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Technology of Oils and Fats

Thesis subject was approved by the Faculty Council of the Faculty of Food Technology Osijek at its session no. X held on July 14, 2014.

Mentor: *Tihomir Moslavac*, PhD, associate prof.

Technical assistance: *Danijela Paulik*, chemical technician

THE INFLUENCE OF PRESSING AND STORAGE PARAMETARS ON THE YIELD AND OXIDATION STABILITY OF COLD PRESSED *CAMELINA SATIVA* OIL

Sabina Karzalko, 180/DI

Summary:

In this study, we examined the influence of pressing and storage parameters on the yield and oxidation stability of cold-pressed *Camelina sativa* oil. We have produced cold-pressed oil from *Camelina sativa* L. using a screw press and we examined press process parameters (temperature, frequency and nozzle size) which influenced its yield. We also examined the influence of natural antioxidants on the oxidation stability of the produced oil. The natural antioxidants we used were green tea extract, rosemary extract Oxy Less CS and pomegranate extract. The efficiency of production was determined by quantifying remaining oil in the press-cake.

Temperature, frequency and nozzle size of the press influenced the oil yield during cold pressed process. There was a significant increase of Pbr during last two months of a six month long period of oil storage in the dark and at room temperature. Addition of rosemary extract achieved better protection against oxidation compared to green tea and pomegranate extract.

Key words: *Camelina sativa* L., cold press, antioxidants

Thesis contains: 70 pages
8 figures
15 tables
53 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Andrija Pozderović, PhD, associate prof. | chair person |
| 2. Tihomir Moslavac, PhD, associate prof. | supervisor |
| 3. Vedran Slaćanac, PhD, associate prof. | member |
| 4. Jurislav Babić, PhD, associate prof. | stand-in |

Defense date: June 2, 2016.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. JESTIVA BILJNA ULJA	4
2.1.1. Ulje podlanka (<i>Camelina sativa</i> L.).....	10
2.2. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA	13
2.2.1. Priprema sirovine za prešanje	14
2.2.2. Prešanje	15
2.2.3. Odvajanje netopljivih nečistoća.....	15
2.2.4. Pakiranje i skladištenje ulja	16
2.3. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA	17
2.3.1. Enzimski i mikrobiološki procesi	17
2.3.2. Kemijski procesi	19
2.4. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA	24
2.4.1. Antioksidansi	24
2.4.2. Prooksidansi	28
2.4.3. Sinergisti.....	29
2.5. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE	29
2.6. OKSIDACIJSKA STABILNOST ILI ODRŽIVOST ULJA.....	32
2.6.1. Oven test (Schaal Oven test)	33
2.6.2. Swift test ili AOM test (Active Oxygen Method)	33
2.6.3. Rancimat test	34
3. EKSPERIMENTALNI DIO	35
3.1. ZADATAK	36
3.2. MATERIJAL I METODE	36
3.2.1. Sjemenke <i>Camelina sativa</i> L.	36
3.2.2. Reagensi.....	37
3.2.3. Uređaji	38
3.2.4. Antioksidansi	38
3.3. METODE	39
3.3.1. Hladno prešanje	39
3.3.2. Određivanje udjela vlage i ulja u sjemenkama <i>Camelina sativa</i> L.	40
3.3.3. Određivanje parametara kvalitete ulja	42
3.3.4. Određivanje kemijskih karakteristika za identifikaciju ulja	46
3.3.5. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja	47
4. REZULTATI.....	49
5. RASPRAVA.....	55

6. ZAKLJUČCI	59
7. LITERATURA	62

Popis oznaka, kratica i simbola

EMK esencijalne masne kiseline

NMK nezasićene masne kiseline

SMK slobodne masne kiseline

ZMK zasićene masne kiseline

Pbr peroksidni broj

Abr anisidinski broj

IV jodni broj

SV saponifikacijski broj

1. UVOD

Camelina sativa L. (divlji lan, podlanak, njemački sezam ili sibirsko uljno sjeme) je uljarica koja je dugo vremena bila poznata samo kao korov, no u zadnjih par godina sve je veća potražnja za ovu uljaricu i to zbog glavnog produkta njezine prerade a to je visokokvalitetno ulje (Zubr, 1997; Abramović i Abram, 2005). Ulje je bogato omega-3 i omega-6 masnim kiselinama u omjeru 3:1 što je prema brojnim istraživanjima pokazalo pozitivan utjecaj na oboljenja kao što su kardiovaskularna, rak, autoimune bolesti i dr. (Simopoulus, 2008).

Iz sjemenki *Cameline sative* L. postupkom hladnog prešanja na pužnoj preši, bez organskih otapala, može se proizvesti kvalitetno ulje u kojem su zadržani svi važni spojevi poput EMK, tokoferola, flavonoida i fenola (Teh i Birch, 2013).

Kvarenje biljnih ulja uzrokovano oksidacijskim procesom je najčešći tip kvarenja a predstavlja proces oksidacije nezasićenog lanca masne kiseline. Poznavanje stabilnosti ili održivosti biljnih ulja važno je kako bi se moglo unaprijed odrediti vrijeme za koje se mogu sačuvati od jače izražene oksidacije, bez bitnih promjena kvalitete. Hoće li do procesa autooksidacije biljnih ulja doći brže ili sporije ovisi o sastavu ulja, uvjetima skladištenja, prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju reakciju oksidacije (Martin-Polvillo, 2004). Produkti nastali procesom autooksidacije (aldehidi, ketoni, peroksidi..) u malim količinama daju uljima neugodan miris i okus te narušavaju senzorska svojstva ulja (Gray, 1978). Metode koje se najčešće primjenjuju za određivanje oksidacijske stabilnosti temeljene su na ubrzanoj oksidaciji ulja a to su Rancimat test, Oven test i AOM test (Shahidi, 2005; Suja i sur; 2004; Abramović i Abram, 2006).

Stabilnost biljnih ulja prema oksidacijskom kvarenju može se poboljšati dodatkom antioksidanasa, a to su tvari koje usporavaju autooksidacijsko kvarenje ulja. Za oksidacijsku stabilizaciju biljnih ulja primjenjuju se razni prirodni i sintetski antioksidansi (Yanishlieva i Marinova, 2001; Merrill i sur., 2008).

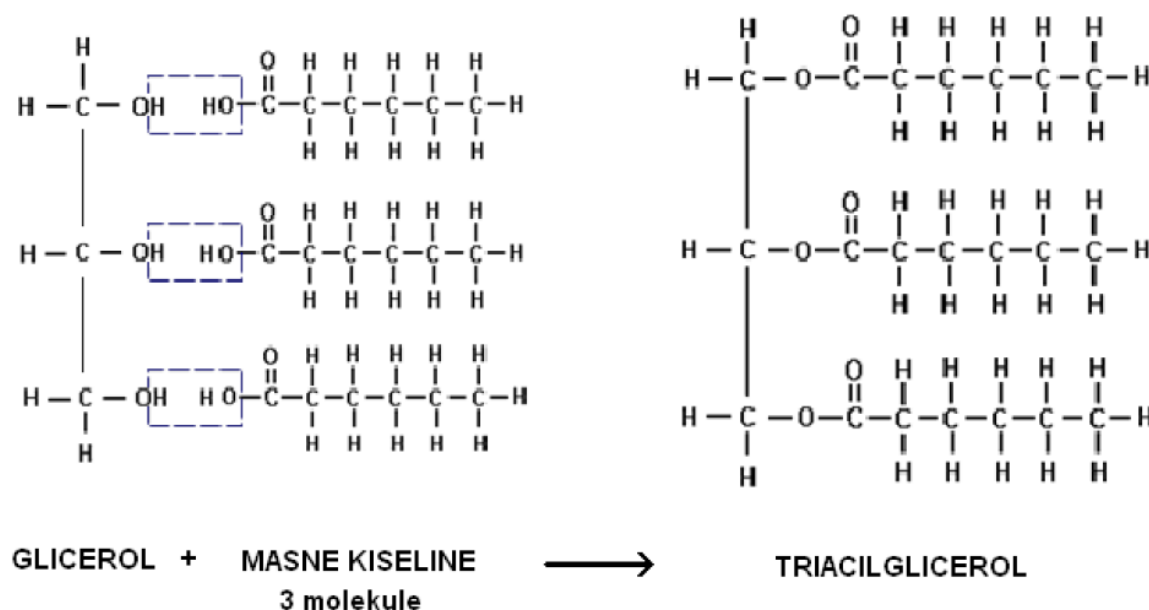
Zadatak ovog diplomskog rada bio je ispitati utjecaj parametara prešanja i skladištenja na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. JESTIVA BILJNA ULJA

Ulja i masti su esteri masnih kiselina i alkohola glicerola i nazivaju se trigliceridima. Sadrže i manje količine negliceridnih sastojaka (1-2%).

Trigliceridi (triacilgliceroli) su po kemijskom sastavu esteri trihidroksi alkohola glicerola i masnih kiselina. Tradicionalno ih nazivamo uljima ili mastima ovisno o agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi. Glicerol je alkohol sa tri –OH skupine koje čine esterske veze sa masnim kiselinama. Masne kiseline su dugačke molekule koje na jednom kraju imaju karboksilnu skupinu (–COOH), a na drugom kraju metilnu skupinu (–CH₃) tako da svojstva triglicerida ovise o molekulama masnih kiselina pri čemu je odlučujuća duljina njihovih lanaca i broj dvostrukih veza. Dobiju se hidrolizom masti i ulja. Negliceridni sastojci su: karotenoidi, liposolubilni vitamini, tokoferoli, steroli, fosfolipidi (fosfatidi), pigmenti, voskovi i tragovi metala (Moslavac, 2015).



Slika 1 Nastajanje molekule triacilglicerola (Karlson, 1993)

Razlikujemo masti i ulja ovisno o agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi i odnosu zasićenih i nezasićenih masnih kiselina. Ulja imaju više nezasićenih masnih kiselina pa su kod sobne temperature tekuća, a masti imaju više zasićenih masnih kiselina pa su kod sobne

temperature krute. Ali i ulja imaju zasićenih a masti nezasićenih masnih kiselina (Mandić, 2007).

Ovisno o tehnološkom postupku koji se primjenjuje u proizvodnji, ulja se razvrstavaju u sljedeće kategorije:

- rafinirana ulja
- hladno prešana ulja
- nerafinirana ulja.

Rafinirana ulja su ulja dobivena postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja a na tržište se stavljaju pod nazivima:

- "ulje" nadopunjeno nazivom biljne vrste
- "biljno ulje" za ulje dobiveno postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja.

Hladno prešana ulja su proizvodi dobiveni iz odgovarajućih sirovina, prešanjem na temperaturi do 50° C.

Nerafinirana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina mehaničkim postupcima (npr. prešanjem uz upotrebu topline). Hladno prešana i nerafinirana ulja se na tržište stavljaju pod nazivom "ulje" nadopunjeno nazivom biljne vrste (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 41/12).

Lipidi se, prema Deuel-u, dijele u tri skupine:

- jednostavni lipidi: masti, voskovi
- složeni lipidi: fosfolipidi (lecitin, kefalin), glikolipidi, aminolipidi, sulfolipidi
- derivati lipida: masne kiseline, masni alkoholi, aldehidi, ketoni, steroli (zoosteroli, fitosteroli), ugljikovodici, vitamini A,D,E,K.. (Deuel, 1951).

Jednostavni lipidi obuhvaćaju triacilglicerole masnih kiselina kojima pripadaju ulja i masti. Glicerol je trovalentni alkohol i može stvarati monoestere, diestere ili triestere zbog čega u nomenklaturi imamo podjelu na monoacilglicerole, diacilglicerole i triacilglicerole (Karlson, 1993). Masne kiseline su reaktivni dio molekule triacilglicerola pa imaju značajan utjecaj na kemijska i fizikalna svojstva ulja (Swern, 1972). Na **Slici 1** prikazana je reakcija nastajanja triacilglicerola iz masnih kiselina i alkohola glicerola. Osim ulja i masti, u jednostavne lipide ubrajaju se i voskovi koji su po kemijskom sastavu esteri viših masnih alkohola i viših masnih kiselina.

Složeni lipidi su esteri masnih kiselina koji sadrže dodatne skupine na alkoholu i masnu kiselinu. Tu ubrajamo fosfolipide, glikolipide, aminolipide, sulfolipide. Udio negliceridnih sastojaka u prirodnim uljima i mastima je 1-2% a izuzetak čine neka biljna ulja (ulje soje i ulje pamuka) sa udjelom 3.5-4% (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980). Određeni negliceridni sastojci kao što su liposolubilni vitamini i karotenoidi vrlo su poželjni u uljima dok voskovi i tragovi metala narušavaju kvalitetu ulja pa ih je prilikom rafinacije potrebno ukloniti.

Derivati lipida uključuju masne kiseline, alkohole (sterole), ugljikovodike (karotene), vitamin D, vitamin E.

Masne kiseline međusobno razlikujemo prema:

- broju ugljikovih atoma u molekuli
- broju dvostrukih veza
- zasićenosti
- prostornom rasporedu dvostrukih veza.

Obzirom na broj ugljikovih atoma, masne kiseline dijele se na:

- masne kiseline kratkog lanca (broj ugljikovih atoma do 8)
- masne kiseline srednjeg lanca (broj ugljikovih atoma od 8 do 12)
- masne kiseline dugog lanca (broj ugljikovih atoma iznad 12) (Swern, 1972).

Tri najčešće masne kiseline u prirodi su: palmitinska (C_{16}), stearinska (C_{18}) i oleinska (C_{18}). Palmitinska i stearinska kiselina su zasićene a oleinska je nezasićena masna kiselina (Moslavac, 2015).

Obzirom na stupanj zasićenosti, masne kiseline dijele se na:

- zasićene masne kiseline
- nezasićene masne kiseline (Swern, 1972).

ZASIĆENE MASNE KISELINE

Kod zasićenih masnih kiselina radikal R je jednostavan parafinski lanac u kojem je svaki C atom zasićen. U prirodnim uljima i mastima najčešće dolaze zasićene masne kiseline C₄-C₂₂ atoma dok masne kiseline sa 24 i 26 C atoma dolaze u voskovima (npr. u suncokretovu ulju). Zasićene masne kiseline s neparnim brojem C atoma dolaze samo u tragovima u prirodnim mastima (Moslavac, 2013).

Tablica 1 Važnije zasićene masne kiseline (Moslavac, 2013).

Naziv	Broj C atoma	Formula	Nalazište
Maslačna	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Maslac
Kaprnska	6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Maslac, masti koksa, palme..
Kaprilna	8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Maslac, masti koksa, palme, sjeme uljarica
Kaprinska	10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Maslac, masti koksa i kitova
Laurinska	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Sjemenke iz porodice lovora, mliječna mast
Miristinska	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Većina životinjskih i biljnih masti
Palmitinska	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Sve životinjske i biljne masti
Stearinska	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Svugdje gdje je prisutna palmitinska
Arahidonska	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Arašidovo i riblja ulja
Behenska	22	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	Arašidovo, repičino i gorušičino ulje
Lignocernska	24	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Arašidovo ulje i životinjske masti
Cerotinska	26	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$	Pčelinji i drugi voskovi

NEZASIĆENE MASNE KISELINE (NMK)

To su masne kiseline koje imaju u molekuli jednu ili više dvostrukih veza (1-6). Ovisno od broja dvostrukih veza dijele se na: mononezasićene (1 dvostruka veza) i polinezasićene (više dvostrukih veza). U biljnim i animalnim mastima najviše dolaze masne kiseline sa 18 C-atoma i jednom, dvije ili tri dvostruke veze (Moslavac, 2013). NMK dominiraju u uljima te su na sobnoj temperaturi tekuća (maslinovo ulje, suncokretovo ulje i dr. ulja), jer se točka topljenja smanjuje s dvostrukima vezama. Oleinska kiselina sa 18 C-atoma i jednom dvostrukom vezom je najčešće prisutna mononezasićena masna kiselina i nalazi se u maslinovom, repičinom, visokooleinskom suncokretovom ulju i dr. uljima. Manje je podložna oksidaciji od polinezasićenih masnih kiselina (Rade i Škevin, 2004).

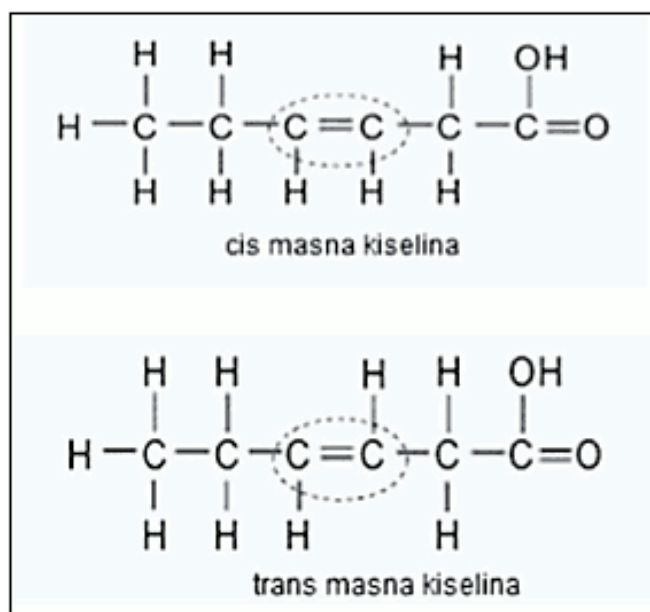
Od polinezasićenih masnih kiselina najpoznatija je linolna masna kiselina koja se nalazi u suncokretovom, kukuruznom, sezamovom i dr. uljima. Ostale važnije polinezasićene masne kiseline nalaze se u **Tablici 2**.

Tablica 2 Važnije polinezasićene masne kiseline (Moslavac, 2013).

Naziv	Broj C atoma	Broj = veza	Formula	Nalazište
Linolna	18	2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	U većini biljnih i životinjskih masti
Linolenska	18	3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Ulje lana, soje, oraha, konoplje
Eleostearinska	18	3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH})_8(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Tungovo ulje
Arahidonska	20	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Masti mozga, jetre, ..
Klupanodonska	22	5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Ulja riba

Linolna i α -linolenska masna kiselina pripadaju skupini EMK koje organizam ne može sam sintetizirati nego ih mora dobiti putem hrane pa ih nazivamo i vitaminom F (Mandić, 2007). Računajući dvostruku vezu od metilnog kraja, EMK dijelimo na omega-3 i omega-6 skupinu. Omega-3 (ω -3) skupini EMK pripada α -linolenska kiselina i njezini derivati: eikosapentaenska kiselina (EPA), dokosapentaenska kiselina (DPA) i dokosaheksaenska kiselina (DHA). Najzastupljenije su u ulju riba sjevernih mora, lanenom ulju, ulju uljane repice i *Camelina sativa* ulju (Volmut, 2010). Omega-6 (ω -6) skupini EMK pripadaju γ -linolenska kiselina i arahidonska kiselina koje organizam može sintetizirati iz oleinske i linolne, a zastupljene su u ulju kukuruzne klice, soje i suncokreta (Mandić, 2007).

NMK mogu se pojaviti u dva geometrijska izomerna oblika, cis i trans oblik. U prirodi se NMK pojavljuju samo u cis obliku. Trans oblik nezasićene dvostruke veze je termodinamički znatno stabilniji nego cis oblik. Nastaje utjecajem čovjeka i njegovom namjerom da prerađuje masnoće (npr. hidrogenizacija ulja) (Moslavac, 2015). Određivanje udjela trans masnih kiselina važno je zbog upoznavanja kvalitete masti i kontrole proseca hidrogenizacije. Kemijski sastav oba oblika je isti ali se razlikuju po fizikalnim svojstvima (Moslavac, 2013).



Slika 2 Cis i trans oblik nezasićene dvostruke veze (Lunn i Theobald, 2006).

2.1.1. Ulje podlanka (*Camelina sativa* L.)

Camelina sativa L. poznata kao i podlanak, divlji lan, njemački sezam ili sibirsko uljno sjeme je uljarica koja pripada porodici krstašica (Brassicaceae) (Budin i sur., 1995).

Glavni produkt ove uljarice je visokokvalitetno ulje dobiveno mljevenjem i prešanjem sjemenki koje prema različitim istraživanjima sadrži 25% do 45% ulja (Abramović i Abram, 2005). Ulje *Cameline sative* iznimnog je okusa, mirisa i boje, kemijskog sastava i dugog perioda trajnosti (Imbrea, 2011).

Ulje dobiveno prešanjem ove uljarice, zlatne je boje, a sadržava 50-60% polinezasićenih masnih kiselina, od kojih omega-3-masna kiselina (α -linolenska) čini 35-40%, a omega-6

masna kiselina (linolna) čini 15-20% (**Tablica 3**). Upravo u sadržaju polinezasićenih masnih kiselina krije se pravo bogatstvo *Camelina sativa* ulja jer zbog navedenog kemijskog sastava ima idealan odnos omega-3 i omega-6 masnih kiselina u omjeru 3:1, pa se uz ulje konoplje svrstava u ulje "broj 1" u pogledu zaštite kardiovaskularnog sustava ali i drugih problema sa zdravstvenog gledišta (Zubr, 1997; Abramović i Abram, 2005; Imbrea i sur., 2011).

Tablica 3 Sastav masnih kiselina *Camelina sativa* ulja prema različitim istraživačima

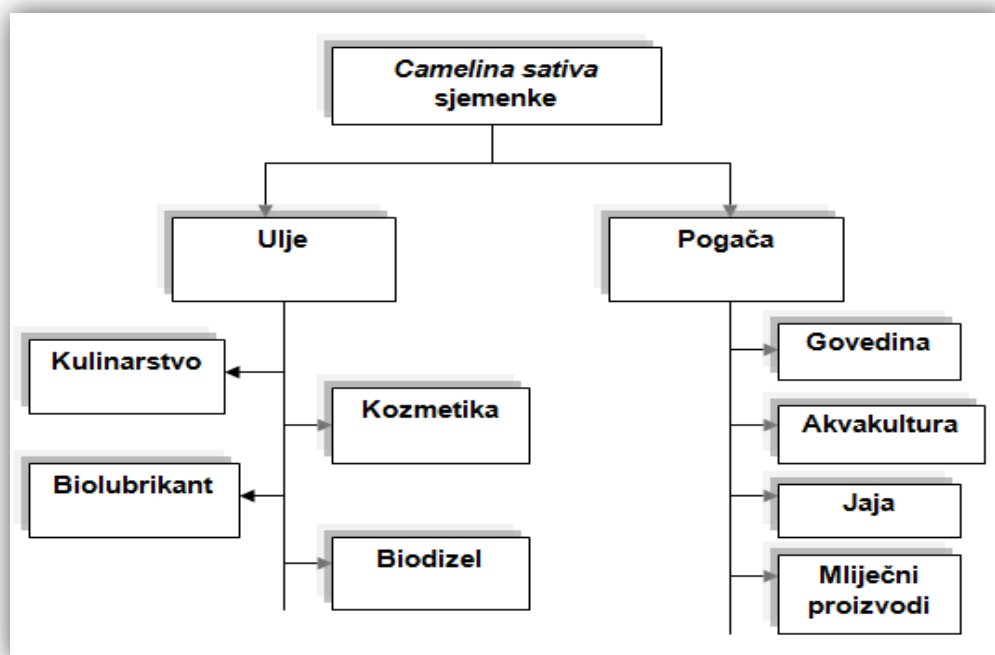
Masne kiseline	SADRŽAJ MASNIH KISELINA (%)		
	Abramović i sur. (2005)	Budin i sur. (1995)	Eidhin i sur. (2005)
Palmitinska (16:0)	6,43±0,01	5,7-8,4	5,5
Stearinska (18:0)	2,57±0,01	1,4-3,5	2,3
Oleinska (18:1)	17,40±0,30	14,2-3,5	14,9
Linolna (18:2)	16,90±0,10	19,0-24,0	15,8
α-linolenska (18:3)	35,20±0,40	27,1-34,7	38,9
Arahidonska (20:0)	1,24±0,05	1,1	0,4
Eikosadienska (20:2)	2,12±0,02	2,0	2,1
Eikosatrienska (20:3)	1,61±0,03	1,5	1,3
Eruka (22:1)	1,62±0,03	0,0-4,0	2,4

Specifičan miris *Camelina sativa* ulja pripisuje se octenoj, maslačnoj i izovalerinskoj kiselini u kombinaciji sa aldehydima, ketonima i drugim aromatskim spojevima. Ulje *Cameline sative* ima dugu trajnost koja se pripisuje tokoferolima, sterolima i polifenolima koji se nalaze u ulju a koji utječu na povećanje oksidacijske stabilnosti. Najvažniji su tokoferoli jer djeluju kao prirodni antioksidansi i na taj način sprječavaju oksidaciju NMK. Udio najznačajnijih tokoferola i sterola u *Camelina sativa* ulju prikazani su u **Tablici 4** (Zubr, 1997; Szterk i sur., 2010; Paterson, 1989).

Tablica 4 Udio najznačajnijih tokoferola i sterola u *Camelina sativa* ulju

TOKOFEROLI U CAMELINA SATIVA ULJU (mg/kg)	
α -tokoferol	28,07
β -tokoferol	-
γ -tokoferol	742
δ -tokoferol	20,47
Plastokromanol	14,94
STEROLI U CAMELINA SATIVA ULJU (ppm)	
Sitosterol	1884
Kampesterol	893
Brasikasterol	133
Stigmasterol	103
Kolesterol	188

Kao sekundarni produkt prešanja ove uljarice dobiva se pogača u kojoj je sadržano 10-14% zaostalog ulja te oko 40% proteina i ima značajnu primjenu kao hrana za goveda, perad i stoku (**Slika 3**). Koristeći *Camelina sativa* pogaču za ishranu ovih životinja, produkti njihove prerade (jaja, mliječni proizvodi, goveđe meso) postaju obogaćeno omega-3 masnim kiselinama (Pilgeram i sur., 2007).



Slika 3 Potencijalna primjena *Camelina sativa* ulja i pogače (Pilgeram i sur., 2007)

2.2. PROIZVODNJA HLADNO PREŠANOG ULJA

Hladno prešana biljna ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, prešanjem, na temperaturi do 50°C. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja sirovog ulja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem (Pravilnik o jestivim uljima i mastima NN 41/12).

Kod proizvodnje hladno prešanih ulja bitno je da temperatura sirovog ulja koje napušta prešu ne prelazi 50°C, što znači da se prešanje mora provesti pri nižem tlaku. Na taj se način dobiva više ulja zaostalog u pogači, tj prinos ulja je manji ali je ulje intenzivnije po okusu, mirisu i boji (Bockisch, 1998).

Tehnološki postupak proizvodnje jestivih hladno prešanih kao i nerafiniranih ulja obuhvaća dvije faze:

- pripremu sirovine za prešanje (čišćenje, sušenje, ljuštenje, mljevenje)
- izdvajanje ulja postupkom prešanja.

Prije postupka prešanja potrebno je prilagoditi parametre prešanja (temperaturu zagrijavanja glave preše, frekvenciju elektromotora i veličinu otvora pužne preše za izlaz pogače) kako bismo dobili što kvalitetnije ulje uz što veće iskorištenje sirovine (**Tablica 5**) (Dimić, 2005).

Tablica 5 Primjenjeni procesni parametri prešanja sjemenke *Camelina sativa* s kontinuiranom pužnom prešom

VELIČINA OTVORA ZA IZLAZ POGAČE [mm]	TEMPERATURA GLAVE PREŠE [°C]	FREKVENCIJA ELEKTROMOTORA [Hz]
6	80	25
8	80	25
10	80	25
12	80	25

2.2.1. Priprema sirovine za prešanje

Priprema sirovine za prešanje obuhvaća postupke čišćenja, ljuštenja i mljevenja. Sirovinu možemo prešati i bez prethodnog ljuštenja i mljevenja što ovisi o samoj vrsti sirovine (Dimić, 2005). Sjemenke *Cameline sativa* su izuzetno sitne pa dodatno mljevenje i usitnjavanje nije potrebno.

Čišćenje sjemeni

Odstranjuju se strane sjemenke, grudice zemlje, kamenčići i to odmah po dolasku sirovine u tvornicu. Primjenjuju se postupci provjetravanja, rešetanja i prosijavanja (Moslavac, 2015).

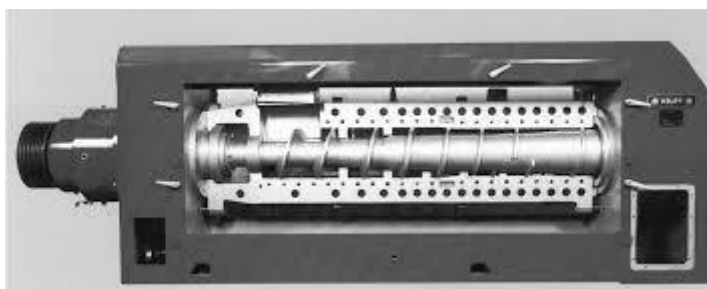
Ljuštenje sjemenki

Kod ovog postupka, sa sjemenki uljarica se skida ljuska koja ima funkciju da štiti sjemenku od klimatskih i drugih čimbenika. Kako će se sjemenke ljuštiti ovisi o čvrstoći ljuske i njejoj priljubljenosti na jezgru sjemenke. Koriste se različiti uređaji (ljuštilice) čija je izvedba

podešena pojedinim vrstama uljarica (oblik sjemenke, veličina i karakteristike ljuske), a to su: mlin čeličar za orahe, valjci, rotirajuće ploče, ljuštenje sjemena na principu "pneumatskog udara". Nakon ljuštenja zaostane dio ljuske (8-10%) zbog lakšeg izlaska ulja kod prešanja (Moslavac, 2013).

2.2.2. Prešanje

Prešanjem (mehanička ekstrakcija) se iz prethodno pripremljenih sirovina izdvaja ulje primjenom visokih tlakova. Provodi se mehaničkim putem na hidrauličnim ili pužnim prešama. Danas se najčešće koriste pužne preše koje su prema načinu rada kontinuirane.



Slika 4 Kontinuirana pužna preša

Glavni dijelovi ovih preša su vodoravna pužnica, koš koji se nalazi oko pužnice, konusna posuda za punjenje i doziranje materijala, uređaj za regulaciju debljine pogače, zupčani prijenosnik te kućište preše. Koš koji se nalazi oko pužnice konusnog je oblika pa puž potiskuje materijal iz većeg u manji volumen što uzrokuje sabijanje materijala i pri tome dolazi do porasta tlaka i cijedenja ulja (Bockisch, 1998).

2.2.3. Odvajanje netopljivih nečistoća

Nakon postupka prešanja, u sirovom ulju se nalaze netopljive nečistoće, voda i sluzave tvari koje mogu nepovoljno utjecati na senzorska svojstva ulja pa ih je potrebno ukloniti. Količina tih nečistoća ovisi o samoj konstrukciji preše, krupnoći materijala i finoći usitnjavanja

odnosno mljevenja materijala prije samog prešanja, parametrima prešanja (tlak, temperatura), kemijskom sastavu sirovine i dr. čimbenicima.

Netopljive nečistoće iz sirovog ulja možemo ukloniti:

- taloženjem (sedimentacijom)
- filtracijom (filter preša) i/ili
- centrifugalnim separatorom (Dimić, 2005).

Odvajanje nečistoća taloženjem (sedimentacijom)

Nakon prešanja, sirovo ulje se stavlja u rezervoare i odvajanje nečistoća krutih čestica se provodi na principu razlike u specifičnoj masi čestica ulja. Čestice nečistoća koje imaju veću specifičnu masu od ulja prirodnim putem se talože na dno rezervoara i na taj način se izdvajaju iz ulja. Nedostatak je što taloženje može potrajati i do nekoliko tjedana s obzirom da je razlika specifične mase čestica i ulja mala, a viskoznost ulja velika pri čemu se čestice nečistoća ne mogu u potpunosti izdvojiti iz ulja.

Odvajanje nečistoća filtracijom

Ovim postupkom sirovo prešano ulje se propušta kroz filter na kojem zaostaju nečistoće i na taj način se izdvajaju iz ulja. Filtersko sredstvo može biti izrađeno od pamuka, sintetskih materijala ili lana, a filtracija se vrši na vibracijskim sitima, filter prešama, vakuum filterima, centrifugalnim separatorima. Kapacitet filtracije je proporcionalan veličini filtracijske površine i brzini filtracije. Brzina filtracije ovisi o veličini pora filtera, viskozitetu ulja i osobinama taloga koji zaostaje na filteru, a može se povećati dodatkom pomoćnog filterskog sredstva (Dimić, 2005).

2.2.4. Pakiranje i skladištenje ulja

Hladno prešana biljna ulja podložna su kemijskim, enzimskim i mikrobiološkim promjenama koje dovode do kvarenja ulja. Zbog toga moramo koristiti ambalažni materijal koji će onemogućiti interakcije s proizvodom i potpuno ga zaštititi, osigurati zdravstvenu ispravnost, spriječiti prodiranje plinova, vodene pare i svjetlosti do proizvoda i imati dobra fizikalno

kemijska svojstva. Od ambalažnog materijala najčešće se koristi tamno staklo, polimerni materijali, inox, kombinirani materijali (Vučetin, 2004).

2.3. VRSTE KVARENJA BILJNIH ULJA

Biljna ulja podložna su mikrobiološkim, kemijskim i enzimskim procesima koji dovode do nepoželjnih promjena u ulju, najčešće do kvarenja ulja. Mijenja se boja, miris, prehrambena vrijednost ulja, gubi se dio bioloških tvari, vitamini i provitamini, EMK i dr. spojevi.

Posljedica kvarenja su razgradni produkti, isparljivi karbonilni spojevi i niže molekularne masne kiseline koje ulju daju neugodan miris i okus. Neki razgradni produkti poput peroksida, polimera, malonaldehida i drugih mogu biti štetni za zdravlje pa se takve masti koriste u tehničke svrhe.

Obzirom na uzrok kvarenja biljnih ulja, procesi kvarenja dijele se na:

- Enzimske i mikrobiološke procese
- Kemijske procese kvarenja (Čorbo, 2008).

2.3.1. Enzimski i mikrobiološki procesi

Da bi došlo do ove vrste kvarenja neophodno je prisustvo enzima ili mikroorganizama i odgovarajuća sredina za njihov razvoj (sadržaj vode, određen pH, temperatura i dr.). Proces koji prouzrokuju enzimi su karakteristični za ulje i mast u sirovini dok za procese do kojih dolazi djelovanjem mikroorganizama značajni su za neke vrste ulja i masti te proizvode koji sadrže visoki udio masti.

Enzimski i mikrobiološki procesi kvarenja ulja i masti dijele se na:

- Hidrolitičku razgradnju
- β -ketooksidaciju.

Hidrolitička razgradnja

Do ove vrste kvarenja dolazi u prisustvu vode i lipolitičkih enzima (lipaze). Pri temperaturama višim od 80°C, kao i pri nižim od -20°C dolazi do inaktivacije enzima pa je hidrolitička razgradnja spriječena.

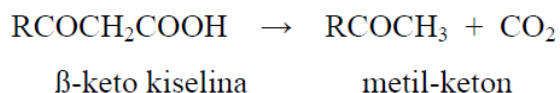
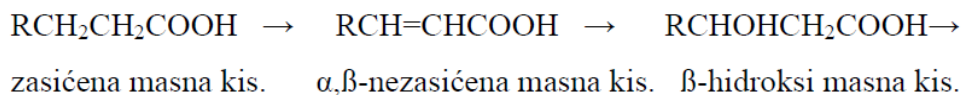
Ova vrsta kvarenja nastupa prvenstveno u masti i ulju u sirovini, u maslacu i margarinu, kao i u masti onih proizvoda koji sadrže veći postotak vode (neki mesni i mliječni proizvodi).

Hidrolitička razgradnja je reakcija hidrolize triacilglicerola pod utjecajem lipolitičkih enzima uz prisustvo vode i povišene temperature pri kojoj dolazi do cijepanja esterske veze masnih kiselina i alkohola glicerola pri čemu nastaju SMK (Rade i sur., 2001). Posljedica je povećanje kiselosti masti, a istovremeno mogu nastati mono- i digliceridi i glicerol. Stupanj nastalih hidrolitičkih promjena prati se određivanjem udjela SMK u ulju. Prema pravilniku o jestivim uljima i mastima određeno je da hladno prešana i nerafinirana ulja ne smiju sadržavati više od 2 % SMK, izraženih kao % oleinske kiseline (NN 41/12).

β -ketooksidacija

Ova vrsta kvarenja je karakteristična za masti i ulja u čijem sastavu prevladavaju masne kiseline kraćeg i srednjeg lanca. Do β -ketooksidacije dolazi djelovanjem mikroorganizama, plijesni iz grupe *Aspergillus* i *Penicillium* i djelovanjem bakterija *Bacillus mesentericus* i *Bacillus subtilis*.

Kod β -ketooksidacije mikroorganizmi, u prisustvu kisika iz zraka napadaju ZMK i to metilensku skupinu u β -položaju u odnosu na karboksilnu skupinu (odakle i naziv reakcije). Posljedica ovog djelovanja mikroorganizama je stvaranje β -keto kiselina kao primarnih produkata i metil ketona kao sekundarnih produkata reakcije.



Slika 5 Nastajanje metil ketona procesom β -ketooksidacije (Pašić, 2010)

Ukoliko je prisutna voda, iz β -keto kiselina mogu nastati i dvije masne kiseline umjesto metil ketona. Tako npr. iz β -keto kaprinske kiselina nastaju maslačna i octena kiselina (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

Metil ketoni imaju veoma neprijatan miris poznat kao "miris užglosti", karakterističan za ovu vrstu kvarenja. Djelovanjem nekih vrsta mikroorganizama koji prouzrokuju ovu vrstu kvarenja stvaraju se pigmenti (žuti, crveni, plavo-zeleni) što ima za posljedicu "obojenje masti". Sprječavanje β -ketooksidacije postiže se odgovarajućim načinima koji onemogućuju razvoj mikroorganizama, a to su: pasterizacija, sterilizacija, podešavanje pH sredine (pH <5), te dodatak nekih aditiva (konzervansa).

2.3.2. Kemijski procesi

Kemijski procesi koji dovode do kvarenja biljnih ulja su:

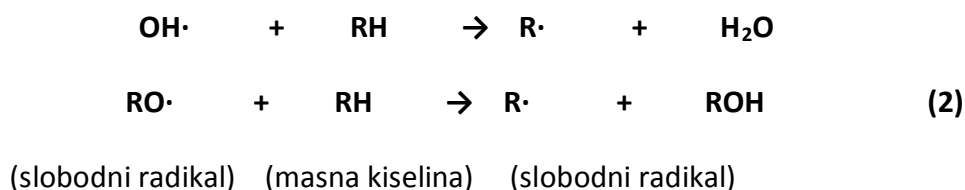
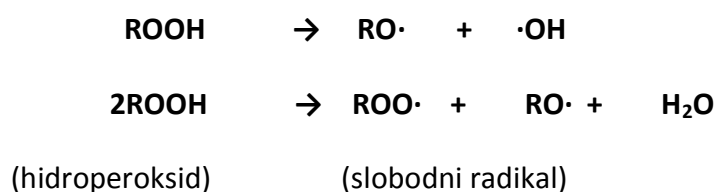
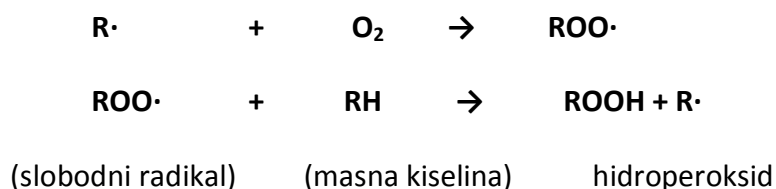
- autooksidacija
- termooksidacijske promjene
- reverzija

Autooksidacija

Do autooksidacije ulja i masti dolazi djelovanjem kisika iz zraka na NMK. Kako sva ulja i masti sadrže manje ili više NMK, autooksidacija je vrsta kvarenja koja dolazi kod svih vrsta masti. Hoće li do autooksidacije doći brže ili sporije ovisi o: sastavu masti, načinu čuvanja i eventualno prisutnim sastojcima koji ubrzavaju odnosno usporavaju ovu reakciju (Martin-

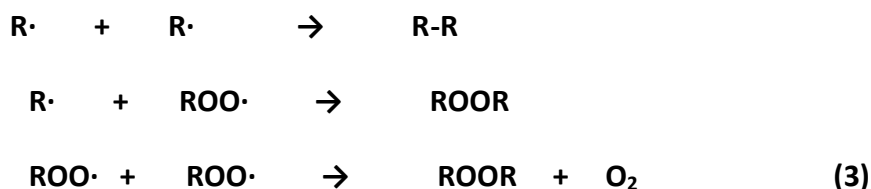
TIJEK REAKCIJE (PROPAGACIJA)

Iz slobodnih radikala masnih kiselina stvaraju se hidroperoksidi (ROOH) i slobodni radikali peroksida (ROO·) vezanjem kisika na slobodne radikale masnih kiselina (R·). Hidroperoksidi, primarni produkti oksidacije su labilni pa se dalje razgrađuju (najviše pod utjecajem temperature) na slobodne radikale (RO·, ROO· i dr.) i razgradne produkte oksidacije. Ovi produkti oksidacije, poznati kao sekundarni produkti su aldehidi, ketoni, alkoholi, masne kiseline i dr., od kojih neki daju užegao miris karakterističan za oksidiranu mast. Slobodni radikali, kao reaktivni, napadaju nove lance masnih kiselina i stvaraju hidroperoksidi i slobodne radikale peroksida (Min i Smouse, 1985., Weiss, 1970).



ZAVRŠNA FAZA (TERMINACIJA)

Reakcija oksidacije se nastavlja lančano dalje sve dok slobodni radikali ne reagiraju međusobno stvarajući polimere koji su inaktivni, stabilni pa se time završava reakcija autooksidacije (Koprivnjak, 2006).



(međusobna reakcija slobodnih radikala) (polimeri)

Ukoliko se autooksidacija ulja prati eksperimentalno, odnosno određivanjem peroksidnog broja, može se uočiti da je u početku reakcija usporena i to predstavlja period indukcije. Međutim, stvaranjem određene količine peroksida, oksidacija ulja se ubrzava što upućuje na činjenicu da je proces autokatalitički. U skladu s tim, ulja i masti se mogu čuvati kroz duži vremenski period jedino ukoliko se skladište dok je peroksidni broj niži, odnosno manji od 1 (Oštrić-Matijašević i Vidmar-Andrejašić, 1989).

Termooksidacijske promjene

Pri zagrijavanju ulja na temperaturama višim od 150° C u prisustvu zraka dolazi uz oksidaciju i do termooksidacijskih promjena. Stupanj termooksidacijskih promjena ovisi o vrsti ulja, temperaturi i vremenu zagrijavanja. Nakon određenog vremena, zagrijavanjem ulja pri višim temperaturama, osim produkata oksidacije (hidroperoksida i njihovih razgradnih produkata) dolazi i do nastanka produkata termooksidacije (ciklične masne kiseline, dimeri i polimeri triglicerida, oksipolimeri i dr. spojevi).

Što je stupanj nezasićenosti veći, nastati će tijekom zagrijavanja ulja više produkata termooksidacije. Kod ulja sa većim sadržajem linolne kiseline (iznad 50%), stvaranje ovih spojeva je veoma brzo tako da poslije 10 do 20 sati zagrijavanja pri temperaturi od 170-180°C, ova ulja postaju neupotrebljiva. Zbog toga se preporučuje da se za prženje hrane koriste masti ili ulja s nižim sadržajem linolne kiseline, kako bi stupanj termooksidacijskih promjena bio što niži.

Termooksidacija prouzrokuje izrazite promjene izgleda i sastava ulja od kojih su neke odmah uočljive: tamnija boja, porast viskoziteta, a neke se moraju odrediti kemijskim ili fizikalnim metodama.

Metode koje se koriste za praćenje termooksidacijskih promjena i za određivanje nastalih produkata su:

- određivanje jodnog broja
- određivanje novonastalih spojeva
- određivanje ukupnih polimera
- određivanje indeksa refrakcije
- određivanje viskoziteta

ODREĐIVANJE JODNOG BROJA

Sniženje jodnog broja je jedan od važnih čimbenika za procjenjivanje daljnje upotrebe masti. Kod zagrijavanja pri višoj temperaturi dolazi do stvaranja dimera, trimera i polimera povezivanjem preko dvostrukih veza masnih kiselina i ova promjena direktno prati sniženje jodnog broja. Pad jodnog broja za 5% siguran je znak da se ulje više ne može koristiti u prehrani.

ODREĐIVANJE NOVONASTALIH SPOJEVA

Metodom kromatografije u koloni i primjenom otapala eluiraju se "novi spojevi" u 4 frakcije nastali uslijed termooksidacije. Metoda se radi dužine trajanja ne može preporučiti za praksu.

Da bi se spriječile termooksidacijske promjene ulja, koriste se određeni aditivi koji su u nekim zemljama i dozvoljeni. Najveću primjenu za ovu svrhu imaju silikoni (polidimetil siloksan) koji dodani u koncentraciji od 2 ppm znatno usporavaju termooksidacijske promjene (Tyagi i Vasishta, 1996).

Reverzija

Reverzija je pojava karakteristična za neka biljna ulja kod kojih se poslije kraćeg vremena čuvanja javlja neprijatan miris (na sirovinu ili ribu) koji je veoma naglašen ako se ulje zagrije. Kada se govori o reverziji misli se na ulje soje iako se reverzija javlja i kod ulja repice. Postoje razne pretpostavke o uzroku reverzije, a to su razgradni produkti nekih negliceridnih sastojaka i razgradni produkti linolenske kiseline.

U praksi postoje dva načina kojima se ublažava problem reverzije i produžuje održivost ulja:

- pravilno odabrani načini rafinacije i dodatak limunske kiseline
- djelomična selektivna hidrogenacija ulja soje da se ukloni linolenska kiselina

Pojavu reverzije znatno ubrzava svjetlo pa se preporučuje pakovanje ulja soje u ambalažu koje ga štiti od utjecaja svjetla (prooksidans).

2.4. STABILIZACIJA BILJNIH ULJA

Lipidi su nestabilne komponente u hrani koje ovisno o stupnju nezasićenosti, položaju dvostrukih veza, prisutnosti antioksidansa, prooksidansa, vrlo lako podliježu procesu oksidacije što dovodi do kvarenja masti i ulja pa tako i hrane koja ih sadrži (Sikorski, 2003).

Oksidacijska stabilnost ovisi o vrsti ulja odnosno o sastavu masnih kiselina (polinezasićene masne kiselina reaktivnije su od mononezasićenih i zasićenih masnih kiselina te oksidiraju puno brže), o prisutnosti različitih komponenti u uljima koje mogu svojim prisustvom pogoršati i smanjiti održivost (SMK, ioni metala i dr.) ili koje mogu poboljšati održivost poput tokoferola, karotenoida, fenolni spojevi i dr.

Na zaustavljanje procesa oksidacije i poboljšavanje stabilnosti biljnih ulja važnu ulogu imaju antioksidansi koji usporavaju autooksidacijsko kvarenje ulja (Yanishlieva i Marinova, 2001).

Poznat je velik broj prirodnih i sintetskih antioksidanasa koji se koriste kao inhibitori autooksidacije biljnih ulja (Merill i sur., 2008). Na zaustavljanje oksidacije ulja, odnosno terminaciju važnu ulogu imaju tvari koje usporavaju propagaciju na način da deaktiviraju slobodne radikale u sastavu (Eskin i Przybylski, 2001).

2.4.1. Antioksidansi

Antioksidansi su tvari koje prisutne u malim količinama sprječavaju ili usporavaju proces oksidacijskog kvarenja i produžuju održivost ulja (Yanishlieva i Marinova, 2001).

Kao bi se što uspješnije spriječio autokatalički proces, antioksidanse je potrebno što prije dodati u proizvedeno ulje. Djelovanje antioksidanasa ovisi o vremenu kada će se dodati u

ulje, o sastavu masnih kiselina u ulju, o udjelu antioksidanasa koji su prirodno prisutni u ulju, o svojstvima i dodanoj koncentraciji antioksidanasa kao i o uvjetima čuvanja ulja.

Povećanjem koncentracije antioksidansa povećava se i oksidacijska stabilnost ulja, međutim neki antioksidansi u većoj koncentraciji mogu djelovati suprotno ubrzavajući oksidacijsko kvarenje ulja (Bandoniene i sur., 2000).

Poznat je velik broj antioksidansa od kojih se razlikuju prirodni i sintetski (**Tablica 6**).

Tablica 6 Najpoznatiji antioksidansi koji se koriste u hrani (Shahidi, 2005.)

PRIRODNI ANTIOKSIDANSI	SINTETSKI ANTIOKSIDANSI
Karotenoidi	Butilhidroksianisol (BHA)
Flavonoidi	Butilhidroksitoluen (BHT)
Fenolne kiseline	Etoksiquin (EQ)
Tokoferoli i tokotrienoli	Propil galat (PG)
	Tercijarni butilhidrokinon (TBHQ)

Djelovanje antioksidansa, bilo prirodnog ili umjetnog, na poboljšanje oksidacijske stabilnosti određeno je stabilizacijskim ili zaštitnim faktorom (PF) prema izrazu (Yanishlieva i Marinova, 2001):

$$PF = IP_{inh} / IP_0$$

gdje je:

IP_{inh} – induksijski period uzorka ulja s dodatkom antioksidansa (h)

IP_0 – induksijski period uzorka ulja bez dodanog antioksidansa (h).

Zaštitni faktor (PF) označava koliko se puta povećava stabilnost ili održivost nekog ulja dodatkom antioksidansa.

Indukcijski period (IP) je broj sati koji je potreban da ulje dostigne peroksidni broj 5 mmol O_2/kg .

Prirodni antioksidansi

Najpoznatiji prirodni antioksidansi su tokoferoli, karotenoidi, a u novije vrijeme biljni ekstrakti ružmarina, kadulje, timijana, zelenog čaja, nara, maslinovog lista te drugi biljni ekstrakti. Kao prirodni antioksidansi pokazale su se i neke aminokiseline i dipeptidi, fosfolipidi, hidrolizati proteina, karotenoidi, anorganske soli i velik broj fenolnih spojeva jestivih i nejestivih dijelova biljaka (Subhashinee i sur., 2006; Ahn i sur., 2008).

Tokoli (tokoferoli i tokotrienoli) su najčešće primjenjivani prirodni antioksidansi. Po kemijskom sastavu to su molekularni ciklički alkoholi, metil derivati tokola. Obzirom na broj i položaj metilne skupine u kromanolnom prstenu, tokoferoli i tokotrienoli se pojavljuju u α , β , γ i δ oblicima pa se razlikuju u svom biološkom i antioksidacijskom djelovanju (Sabliov i sur., 2009).

Antioksidacijska sposobnost tokoferola temelji se na lakoći kojom se vodikov atom sa hidroksilne skupine kromanolnog prstena donira za neutralizaciju slobodnog radikala (Petrik, 2009). Najbolje antioksidacijsko djelovanje imaju γ - tokoferol i δ -tokoferol.

Mehanizam djelovanja fenolnih spojeva zelenog čaja ostvaruje se tako da antioksidans predaje atom vodika slobodnim radikalima i pri tome nastaju stabilne molekule. Takav mehanizam je efikasan u zaustavljanju procesa oksidacije samo u fazi indukcije tj. kod malih koncentracija hidroperoksida (Petrik, 2009).

Ekstrakt ružmarina pokazuje najbolju antioksidacijsku aktivnost u odnosu na α -tokoferol, askorbil palmitat i limunsku kiselinu. U kombinaciji sa askorbil palmitatom i limunskom kiselinom pokazuje povećanje antioksidacijskog efekta, dok je u kombinaciji sa α -tokoferolom otkriven njegov negativan sinergistički učinak (Hraš i sur., 2000).

Sintetski antioksidansi

Koriste se u svrhu smanjivanja oksidacijskog kvarenja i produživanja roka trajanja, lako su dostupni, primjenjivi i jeftini. Sintetski antioksidansi koji se najviše primjenjuju su: alkil esteri galne kiseline npr. propil galat, butil galat, oktil galat, dodecil galati, butilhidroksitoluen, butilhidroksianisol, askorbil palmitat i askorbil stearat, tercijarni butilhidrokinon.

Mehanizam djelovanja antioksidanasa

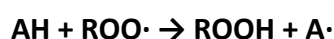
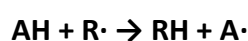
Proces autooksidacije ulja možemo inhibirati uklanjanjem ili deaktivacijom slobodnih peroksi-radikala ili radikala masnih kiselina prije nego što oni kataliziraju nove reakcije tijekom lančanog procesa oksidacije. Različit je mehanizam djelovanja antioksidansa na proces autooksidacije što ovisi o njegovoj strukturi (**Tablica 7**).

Tablica 7 Mehanizam antioksidacijske aktivnosti antioksidansa (Pokorny i sur., 2001)

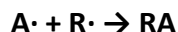
TIP ANTIOKSIDANSA	MEHANIZAM ANTIOKSIDACIJSKE AKTIVNOSTI	PRIMJER ANTIOKSIDANSA
Pravi antioksidansi	Inaktivacija lipidnih komponenti	Fenolni spojevi
Stabilizatori hidroperoksida	Sprječavanje razgradnje hidroperoksida na slobodne radikale	Fenolni spojevi
Sinergisti	Pojačavanje aktivnosti pravih antioksidansa	Limunska, askorbinska kiselina
Helatori metala	Vezanje teških metala u neaktivne komplekse	Fosforna i limunska kiselina, Maillardovi spojevi
"Quencheri" singlet kisika	Transformacija singlet kisika u triplet kisik	Karoteni
Tvari koje reduciraju hidroperokside	Redukcija hidroperoksida na neradikalan način	Proteini, aminokiseline

Mehanizam djelovanja antioksidansa temelji se na dvije reakcije:

1. Antioksidans daje svoj atom (H) , koji se veže na slobodni radikal masne kiseline (R·) ili na slobodni radikal peroksida (ROO·)



2. Nastali slobodni radikal antioksidansa ($A\cdot$), veže se na slobodni radikal masne kiseline ($R\cdot$) ili na slobodni radikal peroksida ($ROO\cdot$)



Na ovaj način nastaju stabilne molekule kojima se prekidaju lančane reakcije autooksidacije i produžuje se oksidacijska stabilnost ulja i masti.

Antioksidans djeluje sve dok se ne potroši, a to ovisi o vrsti antioksidansa, koncentraciji u kojoj je dodan, vrsti ulja i uvjetima čuvanja (Bandoniene i sur., 2000).

2.4.2. Prooksidansi

Prooksidansi su tvari koje ubrzavaju proces autooksidacije ulja. Najvažniji su: temperatura, svjetlost, tragovi metala i neki pigmenti.

Povišena temperatura ubrzava djelovanje kisika iz zraka na NMK i time znatno ubrzava autooksidaciju ulja što je izraženo kod biljnih ulja sa većim udjelom polinezasićenih masnih kiselina (Vrbaški, 1972). Za održivost biljnih ulja važan je i utjecaj vidljivog dijela spektra koji utječe na ubrzavanje procesa autooksidacije ali mnogo manje nego svjetlost kraćih valnih duljina (manje od 380 nm). Kako bi spriječili djelovanje svjetlosti na ulje, trebamo ga skladištiti i čuvati u odgovarajućoj i tamnoj ambalaži. Proces autooksidacije brži je u staklenoj prozirnoj ambalaži nego u PET i metalnoj (Topallar i sur., 1997). Metali su prooksidansi samo kad su već prisutni hidroperoksidi jer djelovanjem metala na hidroperoksidi dolazi do oksidacije iona metala te stvaranje slobodnog radikala. Nalaze se u ulju u vrlo malim količinama. Količina od 0,1 ppm Cu ili 1 ppm Fe dovoljna je da se smanji održivost ulja za više od pola vremena trajanja. Nemaju svi metali isto prooksidacijsko djelovanje. Intenzitet djelovanja metala u opadanju je sljedeći: $Cu > Mn > Fe > Cr > Ni > Zn > Al$. Najznačajniji pigmenti koji imaju prooksidacijsko djelovanje su klorofil i hem-spojevi. Klorofil djeluje kao prooksidans samo uz prisutnost svjetla dok su hem-spojevi sastavni dio nekih proizvoda (koncentrati juha, proizvodi od mesa) te se pri njihovoj proizvodnji mora koristiti svježije ulje.

2.4.3. Sinergisti

Sinergisti su kemijski spojevi koji nemaju antioksidacijsko djelovanje ali u kombinaciji s antioksidansima produljuju njegovo djelovanje te se iz tog razloga nazivaju sekundarnim antioksidansima. Dodaju se u količinama od 0,005-0,02%.

Mogu djelovati na nekoliko načina:

- vežu metale, inaktiviraju ih i sprječavaju njihovo prooksidacijsko djelovanje
- daju vodikov atom antioksidansu, regeneriraju ga i produžuju vrijeme njegovog trajanja
- sprječavaju djelovanje antioksidansa na razgradnju peroksida tako da se sinergist veže s radikalom antioksidansa i zaustavlja njegov utjecaj na razgradnju peroksida.

Sinergisti koji se najčešće koriste su: limunska, askorbinska i octena kiselina, monoizopropil citrat, askorбил palmitat i lecitin (Koprivnjak, 2006).

2.5. METODE ODREĐIVANJA STUPNJA OKSIDACIJE

Metode za određivanje stupnja oksidacije rade na principu ubrzane oksidacije ulja pod utjecajem jednog ili više čimbenika koji ubrzavaju proces. Nikada se ne primjenjuje samo jedna metoda za kompletan uvid u stupanj nastalih oksidacijskih promjena (Gray, 1978).

Metode koje se koriste za određivanje stupnja oksidacije biljnih ulja dijele se u tri grupe:

- senzorske metode
- fizikalne metode
- kemijske metode.

Senzorske metode

Senzorske metode zasnivaju se na određivanju prisutnosti neugodnog užeglog mirisa i okusa ulja nastalog zbog sekundarnih produkata oksidacije. Senzorska ispitivanja su nedovoljna za donošenje konačne ocjene nekog proizvoda ali su važna za ispitivanje kvalitete ulja (Oštrić-Matijašević i Turkulov, 1980).

Fizikalne metode

Pomoću fizikalnih metoda može se odrediti stupanj oksidacijskog kvarenja ulja i masti. U **Tablici 8** prikazani su parametri za ocjenjivanje stupnja oksidacije masti i ulja.

Tablica 8 Fizikalne metode za određivanje stupnja oksidacije ulja (Dimić i Turkulov, 2000).

ANALITIČKA METODA	ISPITIVANI PARAMETAR
FIZIKALNA METODA	
UV-spektrofotometar	Konjugirani dieni/trieni
IR spektrofotometar	Primarni i sekundarni produkti oksidacije
NMR (nuklearna magnetska rezonanca)	Hidroperoksidi i alkoholi
Fluorescencija	Karbonilni spojevi i ketoni
Plinska kromatografija	Hlapljivi spojevi
HPLC	Malonaldehidi i sekundarni proizvodi
Indeks refrakcije	Primarni i sekundarni produkti oksidacije
Polarografija	Hidroperoksidi
Kulometrija	Hidroperoksidi
Kromatografija u koloni	Polimeri, polarni spojevi

UV spektrofotometrija je fizikalna metoda koja radi na principu zavisnosti apsorbance od valne dužine zračenja koje je prošlo kroz analizirani uzorak. Produkti oksidacije polinezasićenih masnih kiselina pokazuju karakterističan spektar u UV području. Primarni produkti oksidacije pokazuju maksimum apsorpcije na 232 nm, sekundarni produkti na 270 nm te je njihov odnos izražen kao R vrijednost:

$$R\text{-vrijednost} = A_{232 \text{ nm}} / A_{270 \text{ nm}}$$

gdje je:

$A_{232 \text{ nm}}$ – apsorbancija na 232 nm

$A_{270 \text{ nm}}$ – apsorbancija na 270 nm

Ulje je lošije kvalitete ako je R vrijednost niska jer sadrži više konjugiranih triena i sekundarnih produkata oksidacije. Ova metoda se primjenjuje za određivanje oksidacijskog stupnja kod sirovih ulja jer se kod rafiniranih ulja tijekom procesa dekoloracije, djelovanjem aktivne zemlje, stvaraju konjugirani trieni koji nisu rezultat oksidacijskih promjena (Dimić i Turkulov, 2000).

Plinska kromatografija se primjenjuje za određivanje oksidacijskih promjena kod čistih ulja i masti jer je otežano praćenje kompleksnih lipidnih spojeva te se u većini slučajeva koristi za određivanje hlapljivih spojeva, najčešće aldehida, koji nastaju oksidacijskom razgradnjom ulja.

Indeks refrakcije je metoda kojom se može pratiti oksidacijska promjena jer konjugirani dieni hidroperoksida i polimeri povećavaju indeks refrakcije (Rade i sur., 2001).

Kemijske metode

Kemijske metode se najčešće primjenjuju za određivanje oksidacije ulja i masti (**Tablica 9**).

Tablica 9 Kemijske metode procjenjivanja stupnja oksidacije ulja (Dimić i Turkulov, 2000)

ANALITIČKA METODA	ISPITIVANI PARAMETAR
KEMIJSKE METODE	
Peroksidni broj (PV)	Peroksidi
TBK test (broj)	Malonaldehid
Karbonilni broj	Spojevi sa karbonilnom grupom
Anisidinski broj (AV)	Nehlapljivi karbonilni spojevi
Kreis broj	Epoksialdehidi i acetali
Oksidacijska vrijednost (OV) ili Totox broj	Ukupni sadržaj primarnih i sekundarnih produkata oksidacije

Peroksidni broj (Pbr) je najstarija metoda koja se najviše primjenjuje za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja. Pbr predstavlja indikator svježine odnosno užeglosti neke masti

ili ulja. Čuvanjem masti ili ulja pod utjecajem prooksidansa (kisik iz zraka, toplina, svjetlost, tragovi metala, i dr.) dolazi do vezanja kisika na dvostruke veze NMK te na taj način nastaju peroksidi odnosno hidroperoksidi. To je prva faza kvarenja masti i ulja kada se još ne primjećuju organoleptičke promjene na mastima. U daljnoj fazi kvarenja hidroperoksidi se razgrađuju i nastaju oksii- i keto masne kiseline, aldehidi i ketoni koji su nosioci neugodnog mirisa užeglih masti i ulja. Metoda određivanja se zasniva na sposobnosti peroksida da oslobode jod iz kalij jodida koji se onda određuje titracijom s otopinom natrij tiosulfata. Pbr su mL 0,002 M otopine natrij tiosulfata potrebnog za redukciju one količine joda koju oslobodi 1g masti ili ulja iz kalij jodida. Ako Pbr ne prelazi 5 mmol O₂/kg, biljna rafinirana ulja su dobre kvalitete, dok je za hladno prešana i nerafinirana ulja dozvoljen do 7 mmol O₂/kg (Pravilnik o jestivim uljima i mastima, NN 41/12).

Anisidinski broj određuje količinu sekundarnih produkata oksidacije koji su prisutni u ulju a nastali su razgradnjom primarnih produkata oksidacije. Temelji se na reakciji p-anisidina sa višim nezasićenim aldehydima u kiselom mediju. Smatra se da bi anisidinski broj za ulje dobre kvalitete trebao biti manji od 10 (Rade i sur., 2001; Dimić i Turkulov, 2000).

Totox brojem se određuje količina primarnih i sekundarnih produkata oksidacije na način da se zbroje vrijednosti peroksidnog i anisidinskog broja:

$$TV = (2 \times Pbr) + Abr$$

gdje je:

Pbr – peroksidni broj

Abr – anisidinski broj.

2.6. OKSIDACIJSKA STABILNOST ILI ODRŽIVOST ULJA

Oksidacijska stabilnost ili održivost ulja predstavlja vremenski period kroz koje se ulja mogu sačuvati od procesa autooksidacije. Poznavanje ovog parametra važno je prilikom skladištenja ulja kako bismo unaprijed poznavali vrijeme čuvanja proizvoda bez promjene njegove kvalitete te definirali rok trajanja ulja. Metode koje se koriste za održivost ulja baziraju se na principu ubrzavanja procesa oksidacije pod utjecajem temperature i zraka. U praksi ne postoji jedinstvena metoda pomoću koje dobivamo ukupne podatke o

oksidacijskim promjenama stoga se koristi više različitih metoda koje daju ukupne podatke (Tablica 10).

Tablica 10 Analitičke metode za određivanje održivosti masti i ulja (Dimić i Turkulov, 2000).

ANALITIČKA METODA	ISPITIVANI PARAMETAR
Oven test	Peroksidi, promjene senzorskih svojstava
AOM test (Active Oxygen Method) ili Swift test	Peroksidi
Rancimat test	Niže molekularne kiseline, provodljivost
Metoda apsorpcije kisika	Apsorbirani kisik
Test na bazi fluorescentnog svjetla	Peroksidi, senzorske promjene

2.6.1. Oven test (Schaal Oven test)

Schaal Oven test je jedna od najstarijih metoda za određivanje oksidacijske stabilnosti ulja. Uzorci ulja zagrijevaju se u termostatu ili sušioniku na temperaturi od 60 ili 63°C te se u određenim vremenskim razmacima (svakih 24h) prati porast peroksidnog broja i eventualne senzorske promjene.

Rezultati Schaal Oven test se izražavaju kao:

- vrijednost Pbr nakon određenog vremena držanja uzorka pri 63°C (za jestiva biljna ulja obično 4 dana)
- vrijeme u danima za koje se utvrdi pojava užeglosti i utvrdi senzorskim ispitivanjem
- broj dana za koji Pbr dostigne određenu vrijednost.

Važno je napomenuti da 1 dan Schaal Oven testa odgovara održivost ulja 6-12 dana pri sobnoj temperaturi (Dimić i Turkulov, 2000).

2.6.2. Swift test ili AOM test (Active Oxygen Method)

Kod AOM testa uzorci biljnih ulja se zagrijevaju na temperaturi od 98°C prilikom čega kroz uzorke prolazi struja zraka u Swift aparatu. Uzorci ulja se uzimaju u određenim vremenskim

razmacima i određuje se Pbr. Održivost ulja se najčešće određuje do 5 mmol O₂/kg s tim da kvalitetna ulja nakon 8 sati ove metode moraju imati Pbr manji od 5 mmol O₂/kg (Rade i sur., 2001).

2.6.3. Rancimat test

Ova metoda se temelji na ubrzanoj oksidaciji biljnih ulja pri točno definiranim uvjetima, primjenom Rancimat uređaja pri povišenoj temperaturi od 100°C, 110°C i 120 °C uz konstantan dovod zraka. Ovim se testom određuje povećanje udjela mravlje i drugih niskomolekularnih hlapljivih kiselina koji su produkti oksidacije te se oni uvode u deioniziranu vodu kojoj se mijenjaju svojstva elektroprovodljivosti. Ovi produkti oksidacije određuju se konduktometrijski s automatskim registriranjem vodljivost u funkciji vremena.

Indukcijski period, određen na ovaj način, označava se kao indeks održivosti ulja pri određenoj temperaturi i protoku zraka. Što je vrijeme indukcije dulje, ulje ima bolju održivost odnosno oksidacijsku stabilnost (Laubli i Bruttal, 1986).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada bio je:

- ispitati utjecaj parametara prešanja na iskorištenje i hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.)
- ispitati utjecaj skladištenja i dodatka prirodnih antioksidanasa na oksidacijsku stabilnost *Camelina sativa* ulja.

Proizveli smo hladno prešano ulje *Cameline sative* L., koristeći pužnu prešu i ispitivali utjecaj procesnih parametara prešanja (temperatura glave preše, veličina otvora glave preše za izlaz pogače i brzina pužnice-frekvencija elektromotora) na iskorištenje ulja.

Određivali smo oksidacijsku stabilnost proizvedenog ulja, uz dodatak određenih antioksidanasa i sinergista jer smo željeli ispitati utjecaj pojedinog antioksidansa na oksidacijsku stabilnost ulja primjenom Oven testa i praćenjem promjene vrijednosti peroksidnog broja u uzorku hladno prešanog ulja podlanka.

Ulje podlanka skladišteno je u tamnom prostoru pri sobnoj temperaturi, kroz period od 6 mjeseci, uz dodatak prirodnih antioksidanasa. Prirodni antioksidansi koji su korišteni u svrhu ispitivanja utjecaja dodatka antioksidansa su: ekstrakt zelenog čaja (0,2%), ekstrakt ružmarina Oxy'Less CS (0,2%), ekstrakt nara (0,2%).

3.2. MATERIJAL I METODE

3.2.1. Sjemenke *Camelina sativa* L.

Kao materijal u ovom diplomskom radu korištene su sjemenke *Camelina sativa* L., iz kojih se postupkom hladnog prešanja, uz odgovarajuće procesne parametre i korištenjem kontinuirane pužne preše, proizvelo *Camelina sativa* L. ulje.

Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti utjecajem dodatka antioksidansa i načina skladištenja koristilo se hladno prešano ulje podlanka (*Camelina sativa* L.).



Slika 7 Sjemenke *Camelina sativa* L. (<http://www.feedipedia.org/node/4254>)

3.2.2. Reagensi

Reagensi koji su se koristili za ovo istraživanje su sljedeći:

- smjesa ledene octene kiseline i kloroforma
- otopina kalij jodida (KI)
- 0,01 M otopina natrij tiosulfata $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- otopina škroba
- izooktan
- *p*-anisidin
- petroleter
- 0,1 M vodena otopina natrij hidroksida
- neutralizirana smjesa etiletera i 96% -tnog etanola
- fenolftalein
- kvarcni pijesak
- *n*-heksan

3.2.3. Uređaji

Uređaji koji su se koristili u svrhu ovog istraživanja su sljedeći:

- pužna preša (SPU 20, ElektroMotor Šimon d.o.o Senta, Srbija)
- analitička vaga (Denver Instruments, Njemačka)
- tehnička vaga (Kern, Njemačka)
- spektrofotometar (UV-1700, Shimadzu-Japan)
- termostat-binder (FED 53, Njemačka)
- mlin (Janke&Kunkel, IKA labortechnik, Njemačka)
- soxhlet (INKO, Njemačka)

3.2.4. Antioksidansi

Za ispitivanje oksidacijske stabilnosti ili održivosti *Camelina sativa* ulja koristili smo sljedeće antioksidanse:

- ekstrakt zelenog čaja (Naturex, Francuska)
- ekstrakt ružmarina tip Oxy' Less CS (Naturex, Francuska)
- ekstrakt nara (Naturex, Francuska)

Ekstrakt zelenog čaja

Ekstrakt zelenog čaja je prirodni ekstrakt dobiven iz listova biljke *Camellia sinensis* L. Proizveden je u praškastom obliku sa udjelom vode do 8%, žute do smeđe boje, trpkog mirisa. Udio epigalokatehin galata (EGCG) je veći od 45%, udio ukupnih polifenola veći je od 98%, udio kofeina manji je od 2%, a udio katehina veći je od 80%. U ispitivanju je upotrebljen u udjelu 0,2% računato na masu ulja.

Ekstrakt ružmarina Oxy' Less CS

Oxy Less CS je prirodni ekstrakt dobiven iz listova ružmarina *Rosmarinus officinalis* L. Proizveden je u praškastom obliku, bež boje, topljiv u vodi. Udio karnosolne kiseline je 18-22%, zaštitni faktor (PF) je veći od 12%, a suha tvar ekstrakta je 92-98%. U ispitivanju je upotrebljen u udjelu 0,2% računato na masu ulja.

3.2.4.1 Ekstrakt nara

Ekstrakt nara je prirodni ekstrakt dobiven iz nara *Punica granatum* L. Prema svom sastavu pripada maltodekstrinima. Proizveden je u praškastom obliku, topljiv je u vodi. Udio elagične kiseline je veći od 10%, a udio suhog ekstrakta je veći od 95%. U ispitivanju je upotrebljen u udjelu 0,2% računato na masu ulja.

3.3. METODE

3.3.1. Hladno prešanje

Iz sjemenki *Camelina sativa* L. postupkom hladnog prešanja, na pužnoj preši, proizveli smo sirovo ulje. Prilikom postupka prešanja korišteni su različiti procesni parametri:

- temperatura zagrijavanja izlaznog dijela glave preše (80 °C)
- frekvencija elektromotora (25 Hz)
- različite veličine otvora glave pužne preše (6 mm, 8 mm, 10 mm, 12 mm).

Korištenjem ovih parametara, provedeno je prešanje sa masom pojedinog uzorka polazne sirovine od 0.5 kg.

Pužna preša se sastoji od lijevka za doziranje u koji se dodaju sjemenke, komore za prešanje koja se sastoji od glave preše, otvora za pogaču, puža preše, prijenosnih mehanizama, grijača glave preše te frekventnog regulatora elektromotora za pokretanje preše. Princip prešanja je snažna pužnica koja gura sjeme iz većeg zatvorenog prostora u manji što dovodi do porasta tlaka te cijedenja sirovog ulja. Sirovo ulje je skupljeno u prethodno pripremljenu tikvicu, a u

dobivenoj pogači je izmjerena masa te je sušena na zraku i skladištena u hladnjaku. Uzorci ulja su potom skladišteni u zatvorenim posudama do sljedećih analiza.

3.3.2. Određivanje udjela vlage i ulja u sjemenkama *Camelina sativa* L.

Zbog prisustva vlage u ulju, pri određenim uvjetima, može doći do hidrolitičkih promjena što rezultira povećanjem kiselosti ulja tj povećanjem udjela SMK, a time se pogoršava i kvaliteta dobivenog ulja. Za određivanje udjela vlage u sjemenkama *Camelina sativa* L. koristili smo standardnu metodu ISO 662 (1992). U prethodno osušenu, u eksikatoru ohlađenu i izvaganu staklenu posudicu s poklopcem izvagali smo 5 g uzorka. Posudica sa uzorkom stavljena je u zagrijan sušionik na 103 °C, 2 h te je ohlađena u eksikatoru do sobne temperature, izvagana te ponovno stavljena s podignutim poklopcem u sušionik 1h. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavlja se sve dok gubitak mase između dva uzastopna mjerenja ne bude manji od 0,002 g.

Nakon provedenog postupka, udio vlage u uzorku izračunat je prema izrazu:

$$\% \text{ vode} = [(m_1 - m_2) / (m_1 - m_0)] \times 100$$

gdje je:

m_0 – masa prazne posudice (g)

m_1 – masa posudice sa uzorkom prije sušenje (g)

m_2 – masa posudice sa uzorkom nakon sušenja (g)

Udio ulja u sjemenkama *Camelina sativa* L. određen je ekstrakcijom organskim otapalom (*n*-heksan) u aparaturi po Soxhlet-u (**Slika 8**) koja se sastoji od tikvice, ekstraktora i hladila.



Slika 8 Aparatura po Soxhlet-u

Tikvica sa nekoliko kuglica za vrenje prethodno je osušena na temperaturi od 100-102 °C jedan sat, zatim ohlađena u eksikatoru 30 minuta te je izvagana na analitičkoj vagi. U tuljak za ekstrakciju stavili smo 5 g uzorka, tuljak je zatvoren vatom te stavljen u ekstraktor na ekstrakciju sa 150 mL *n*-heksana. Vrijeme ekstrakcije obično je propisano metodom ili brojem prelijevanja ekstraktora. Po završetku ekstrakcije, otapalo se predestilira u istoj aparaturi a zaostalo ulje u tikvici se suši na 105 °C, hladi i važe. Udio ulja izračunat je prema formuli:

$$\% \text{ ulja} = [(a - b) / c] \times 100$$

gdje je:

a – masa tikvice sa uzorkom (g)

b – masa prazne tikvice (g)

c – masa ispitivanog uzorka (g)

3.3.3. Određivanje parametara kvalitete ulja

Nakon procesa hladnog prešanja određivali smo sljedeće parametre kvalitete svježeg proizvedenog hladno prešanog ulja:

- temperatura i volumen ulja
- peroksidni broj
- slobodne masne kiseline
- udio netopljivih nečistoća
- udio vlage
- anisidinski i totox broj
- masa pogače i udio zaostalog ulja u pogači

Određivanje temperature i volumena sirovog ulja

Nakon prešanja, dobiveno sirovo ulje skupljeno je u odgovarajuću menzuru pomoću koje je očitani volumen dobivenog ulja te je izmjerena temperatura ulja pomoću termometra.

Određivanje peroksidnog broja

U ovom radu, Pbr je određen standardnom metodom ISO 3960:1998. Postupak se provodi na način da se uzorak ulja otopi u smjesi ledene octene kiseline i kloroforma, promješa i doda mu se kalij jodid. Točno jednu minutu uzorak se miješa rukom, a zatim se razrijedi prethodno prokuhanom i ohlađenom destiliranom vodom, nakon čega se dodaje otopina škroba koja služi kao indikator. Djelovanjem peroksida oslobađa se jod iz otopine kalij jodida koji se zatim određuje titracijom s natrij-tiosulfatom uz škrob kao indikator. Rezultat je izražen kao broj milimola aktivnog kisika koji potječe od nastalog peroksida pristunih u 1kg ulja (mmol O₂/kg). Pbr je izračunat prema izrazu:

$$\text{Pbr} = (V_1 - V_0) \times 5 / m$$

gdje je:

V₁ – volumen otopine Na₂S₂O₃ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju uzorka (mL)

V_0 – volumen otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 mol/L) utrošen za titraciju slijepe probe (mL)

m – masa uzorka ulja (g)

Određivanje slobodnih masnih kiselina

Masti i ulja osim masnih kiselina vezanih u triacilglicerolima sadrže uvijek i određenu količinu SMK. Udio SMK u ulju ili masti ovisi o upotrijebljenoj sirovini, načinu dobivanja i uvjetima skladištenja te se može izraziti kao: kiselinski broj, kiselinski stupanj ili postotak oleinske kiseline. Sve navedene vrijednosti mogu se dobiti istim postupkom određivanja pa se mogu preračunati jedna u drugu.

U ovom radu, SMK su određene primjenom standardne metode ISO 660:1996. Metoda se temelji na principu titracije ulja s otopinom natrij hidroksida u koncentraciji 0,1 mol/L.

U Erlenmayerovu tikivicu odvagano je 5 g uzorka, zatim je dodano 50 mL neutralne smjese etera i etanola te je sve zajedno promućkano. Zatim je dodano nekoliko kapi otopine fenolftaleina i titrira sa 0,1 %-tnom otopinom natrij hidroksida do promjene boje. Rezultat SMK je izražen kao % oleinske kiseline, a izračunat je prema izrazu:

$$\text{SMK} = V \times c \times M / 10 \times m$$

gdje je:

V – utrošak otopine NaOH za titraciju uzorka (mL)

c – koncentracija otopine NaOH za titraciju, $c(\text{NaOH})=0,1$ mol/L

M – molekularna masa oleinske kiseline, $M=282$ g/mol

m – masa uzorka ulja za ispitivanje (g)

Udio netopljivih nečistoća u ulju

Netopljive nečistoće u ulju predstavljaju uglavnom mehaničke nečistoće koje mogu biti mineralne ili organske tvari.

U ovom radu, za određivanje netopljivih nečistoća korištena je standardna metoda ISO 663:1992. Metoda radi na principu da je najprije stakleni lijevak sa sinteriranim dnom za filtriranje osušen u sušioniku pri 103 °C u trajanju od 30 minuta, a potom je ohlađen u

eksikatoru te izvagan. Nakon toga, u Erlenmayerovu tikvicu sa brušenim grlom i čepom je izvagano 20 g uzorka ulja te dodano 100 mL otapala (petroleter). Sve je dobro promućkano te ostavljeno da stoji 20-30 minuta pri temperaturi od 20 °C. Zatim je sastavljena aparatura za vakuum filtraciju te je uzorak filtriran tako da je sadržaj Erlenmayer tikvice više puta ispiran manjom količinom otapala. Stakleni lijevak je potom osušen u sušioniku pri 103 °C tijekom 1h te ohlađen u eksikatoru i izvagan. Udio netopljivih nečistoća izračunat je prema izrazu:

$$\text{Udio NN} = [m_2 - m_1 / m_0] \times 100$$

gdje je:

m_0 – masa uzorka (g)

m_1 – masa osušenog filter lijevka (g)

m_2 – masa filter lijevka s nečistoćama nakon sušenja (g).

Udio vlage u ulju

Zbog prisustva vlage u ulju može doći do hidrolitičkih promjena koje rezultiraju povećanjem kiselosti ulja tj. povećanjem udjela SMK, a time se pogoršava i kvaliteta ulja.

Pri ovom istraživanju korištena je standardna metoda ISO 662:1992. Za ispitivanje je izvagano 5 g uzorka u prethodno osušenu, u eksikatoru ohlađenu i izvaganu staklenu posudicu sa poklopcem. Posudica sa uzorkom stavljena je u sušionik na sušenje 2h pri 103 °C te je ohlađena u eksikatoru na sobnu temperaturu i izvagana. Postupak sušenja, hlađenja i vaganja ponavljan je sve dok gubitak mase između dva uzastopna mjerenja nije bio manji od 0,002 g. Udio vlage u ulju izračunat je prema izrazu:

$$\% \text{ vode} = [(m_1 - m_2) / (m_1 - m_0)] \times 100$$

gdje je:

m_0 – masa prazne posudice (g)

m_1 – masa posudice sa uzorkom prije sušenja (g)

m_2 – masa posudice sa uzorkom nakon sušenja (g)

Određivanje mase pogače i udjela ulja u pogači

Postupkom hladnog prešanja sjemenki podlanka, dobiveno je ulje kao primarni produkt i pogača kao sekundarni produkt prešanja. Masa pogače određena je postupkom mjerenja na laboratorijskog vagi. Pogača je sadržavala određen udio ulja te je provedena ekstrakcija po *Soxhlet*-u u svrhu određivanja zaostalog ulja. Metoda je provedena isto kao i pri određivanju ulja u sjemenkama.

Određivanje anisidinskog i totox broja

Abr omogućuje direktno određivanje sadržaja nehlapljivih karbonilnih spojeva tj. sekundarnih produkata oksidacije koji su prisutni u ulju, a nastali su razgradnjom primarnih produkata oksidacije.

Za određivanje Abr upotrijebljena je standardna metoda ISO 6885:2006. Abr je definiran kao povećanje vrijednosti apsorbancije otopine uzorka ulja (1g) u 100 mL mješavine otapala i reagensa (*p*-anisidina) mjenog na valnoj duljini 350 nm u kivetu od 10 mm. Uzorak ulja otopljen je u izooktanu uz dodatak *p*-anisidina i octene kiseline. Nakon stajanja od 10 minuta na tamnom mjestu, pri sobnoj temperaturi, mjereno je povećanje apsorbancije na 350 nm pomoću spektrofotometra i zatim je izračunat Abr prema izrazu:

$$\text{Abr} = 100 \times Q \times V/m \times [1.2 \times (A_1 - A_2 - A_0)]$$

gdje je:

Q – konstanta 0.01 (g/mL)

V – konstanta 25 mL

m – masa uzorka u gramima

A₀ – apsorbancija ne reaktivne test otopine

A₁ – apsorbancija reaktivne test otopine

A₂ – apsorbancija slijepe test probe

1,2 – faktor korekcije za razrjeđenje test otopine dodatkom 1 mL ledene octene kiseline

Totox brojem se određuje količina primarnih i sekundarnih produkata oksidacije ulja na način da se zbroje vrijednosti peroksidnog i anisidinskog broja. Način izračunavanja je naveden u standardnoj metodi ISO 6885:2006 i izračunat je prema izrazu:

$$TV = 2 \text{ Pbr} + \text{Abr}$$

gdje je:

Pbr – peroksidni broj

Abr – anisidinski broj

3.3.4. Određivanje kemijskih karakteristika za identifikaciju ulja

Određivanje jodnog broja

Jodni broj ukazuje na prisustvo nezasićenih dvostrukih veza masnih kiselina u molekuli triacilglicerola. Jodni broj predstavlja količinu joda u gramima koji se veže na 100 g ulja ili masti (g/100g). Jod se veže na dvostruke veze masne kiseline te iz njegove vrijednosti dobivamo uvid u stupanj nezasićenosti ulja ili masti.

Za određivanje jodnog broja korištena je standardna metoda AOAC 920.185 (1999). U tikvicu je odvagano 0,2-0,4 g ulja i otopljeno u 10 mL kloroforma, zatim je dodano 25 mL jodnog monobromida, sve dobro promućkano te ostavljeno u tamnom prostoru 30 minuta. Nakon toga je dodano 15 mL kalij jodida te oko 150 mL prethodno prokuhane i ohlađene destilirane vode. Titracija je provedena sa 0,1 M natrij tiosulfatom. Zatim je dodano 1-2 mL otopine škroba i produžena je titracija do nastanka plave boje. Slijepa proba je provedena na isti način samo bez ulja. Jodni broj je izračunat prema izrazu:

$$IV = [(a - b)/c] \times 0.01269 \times 100$$

gdje je:

a – mL 0,1 M otopine ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) za titraciju slijepe probe

b – mL 0,1 M otopine ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) za titraciju uzorka

c – masa ispitivanog uzorka (g)

Određivanje saponifikacijskog broja

Saponifikacijski broj označava broj mg KOH koji je potreban za potpunu saponifikaciju slobodnih i esterski vezanih masnih kiselina u 1g masti.

Za ovo istraživanje korištena je standardna metoda AOAC 920.160 (1999). U tikvicu je odvagano 2 g ulja, dodano 25 mL 0,5 M kalij hidroksida te stavljeno nekoliko staklenih kuglica i zagrijavano na vodenoj kupelji oko pola sata. Nakon završene saponifikacije u vruću otopinu je dodano nekoliko kapi 1%-tnog fenolftaleina i višak KOH titriran je 0,5 M klorovodikom do nestanka crvene boje. Saponifikacijski broj izračunat je prema izrazu:

$$SV = [(a - b) / Ok] \times 28.1$$

gdje je:

a – mL 0,5 M otopine HCl utrošenog za slijepu probu

b – mL 0,5 M otopine HCl utrošenog za glavnu probu

Ok – odmjerna količina uzorka (g)

1 mL 0.5 M otopine HCl ekvivalentan je 28,1 mg KOH

3.3.5. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja

Priprema uzorka za ispitivanje oksidacijske stabilnosti ulja

U čašice je izvagano po 50 g ulja koje je zatim zagrijavano na magnetskoj mješalici dok se nije postigla temperatura od 70 °C. Nakon što je postignuta temperatura u ulje je dodana određena količina antioksidansa (0,2%) na masu ulja. Ulje sa zadanom količinom antioksidansa zagrijavano je još 30 min na temperaturi u rasponu od 70°C do 80°C uz neprestano miješanje. Nakon toga uzorak je ohlađen na sobnu temperaturu, a potom stavljen u termostat (Binder) te je time započeto ispitivanje oksidacijske stabilnosti *Camelina sativa* ulja.

Određivanje oksidacijske stabilnosti (Schaal Oven test)

Određivanje oksidacijske stabilnosti Schaal Oven testom provedeno je na uzorku čistog *Camelina sativa* ulja kao i na uzorcima *Camelina sativa* ulja sa dodanim prirodnim

antioksidansima. Pripremljeni uzorci zagrijavani su u termostatu-Binderu na temperaturi od 63°C uz praćenje porasta peroksidnog broja kroz četiri dana. Svakih 24 sata Camelina sativa ulje i mješavine (Camelina sativa ulje sa dodanim prirodnim antioksidansima) su uzorkovane kako bi se odredio peroksidni broj. Prije samog uzorkovanja važno je dobro homogenizirati uzorke staklenim štapićem. Nakon homogeniziranja u pripremljene čašice uzeto je od 3 do 5 g ulja, a uzorci s uljem ponovno su vraćeni u termostat (Binder). Kada je temperatura uzorkovanog ulja dostigla sobnu temperaturu određen je peroksidni broj. Rezultati Schaal Oven testa prikazani su kao vrijednosti peroksidnog broja (mmol O₂/kg) nakon određenog vremena držanja uzorka pri temperaturi od 63° C odnosno tijekom četiri dana trajanja Schaal Oven testa.

4. REZULTATI

Tablica 11 Utjecaj veličine otvora glave preše za izlaz pogače na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja sjemenke podlanka.

N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Masa uzorka (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (taloženje 14 dana i vakuum filtracija) (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
6	80	25	0,5	155	38	128	356,83	16,68	7,99	60,66
8	80	25		140	35	90	368,70	18,55	7,96	56,25
10	80	25		150	42	120	363,07	17,65	7,96	58,37
12	80	25		155	41,5	117	359,70	17,07	8,10	59,74

N – veličina otvora glave preše, definira promjer izlazne pogače (mm),

T – temperatura grijača glave preše kod izlaza pogače (°C),

F – frekventni regulator, regulira brzinu pužnice preše (Hz).

Tablica 12 Utjecaj temperature zagrijavanja glave preše na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja sjemenke podlanka.

N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Masa uzorka (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (taloženje 14 dana i vakuum filtracija) (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
6	80	20	0,5	165	38	130	353,88	16,15	7,84	61,91
6	90	20		170	42,2	140	340,52	15,16	7,89	64,25
6	100	20		165	42	95	352,85	18,18	7,54	57,12

Tablica 13 Utjecaj frekvencije elektromotora (brzine pužnice) na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja sjemenke podlanka.

N (mm)	T (°C)	F (Hz)	Masa uzorka (kg)	Volumen sirovog ulja (mL)	Temp. sirovog ulja (°C)	Volumen finalnog ulja (taloženje 14 dana i vakuum filtracija) (mL)	Masa pogače (g)	Udio ulja u pogači (%)	Udio vode u pogači (%)	Stupanj djelovanja preše (%)
6	80	20	0,5	165	38	130	353,88	16,15	7,84	61,91
6	80	25		155	38	128	356,83	16,68	7,99	60,66
6	80	30		155	41,5	115	359,15	17,18	7,97	59,48

Tablica 14 Osnovni parametri kvalitete proizvedenog hladno prešanog ulja podlanka
(*Camelina sativa* L.)

Parametar kvalitete	Ulje podlanka
Pbr (mmol O ₂ /kg)	0,50
SMK (% oleinske kiseline)	1,00
Anisidinski broj (Abr)	0,032
Voda (%)	0,04
Netopljive nečistoće (%)	0,36
Totox broj (TB)	1,032
Jodni broj (g J ₂ /100 g)	140,83
Saponifikacijski broj (mgKOH/g)	193,09

SMK – slobodne masne kiseline, izražene kao % oleinske kiseline;

Pbr – peroksidni broj, mmol O₂/kg.

Tablica 15 Utjecaj skladištenja (pri sobnoj temperaturi u tamnom prostoru,) i dodatka prirodnih antioksidanasa na promjenu oksidacijske stabilnosti proizvedenog hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.).

Uzorci		Vrijeme skladištenja (mjeseci)						
		0	1	2	3	4	5	6
Ulje podlanka (tamni prostor)	Pbr	0,50	2,54	5,50	6,10	8,68	13,40	17,50
	SMK	1,0	1,07	1,07	1,15	1,18	1,18	1,29
	Abr	0,032	0,065	0,29	0,46	1,07	1,86	2,74
	TB	1,032	5,14	11,29	12,66	18,43	28,66	37,74
Ekstrakt ružmarina OxyLess CS (0,2%)	Pbr	0,50	2,48	2,75	3,56	3,92	5,50	6,31
	SMK	1,0	1,07	1,07	1,12	1,17	1,18	1,22
Ekstrakt zelenog čaja (0,2%)	Pbr	0,50	2,97	3,50	4,39	6,05	9,13	10,92
	SMK	1,0	1,06	1,05	1,12	1,16	1,19	1,28
Ekstrakt nara (0,2%)	Pbr	0,50	2,75	3,00	3,86	4,23	6,00	8,82
	SMK	1,0	1,09	1,12	1,13	1,19	1,34	1,36

Pbr – peroksidni broj (mmolO₂/kg);

SMK – slobodne masne kiseline, izražene kao % oleinske kiseline;

Abr – anisidinski broj;

TB – totox broj (oksidacijska vrijednost ulja)

5. RASPRAVA

Udio ulja i vlage u sjemenkama podlanka važan je parametar za ispitivanje iskorištenja i kvalitete ulja. Prije samog procesa hladnog prešanja sjemenke određen je udio ulja 42,40% i udio vlage 5,92 %.

Rezultati ispitivanja utjecaja parametara prešanja na iskorištenje hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.) prikazani su u tablicama 11-13.

U **Tablici 11** prikazano je ispitivanje utjecaja veličine otvora na glavi preše (N) koji regulira promjer izlaza pogače tijekom prešanja. U ispitivanju su korišteni nastavci promjera 6, 8, 10 i 12 mm pri konstantnim uvjetima prešanja $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura zagrijavanja glave preše kod izlaza pogače) i $F = 25\text{ Hz}$ (frekvencija elektromotora tj. brzina pužnice). Prešanjem sjemenke podlanka kod uvjeta $N = 6\text{ mm}$ ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $F = 25\text{ Hz}$) dobiven je volumen sirovog ulja 155 mL, temperature $38\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakon sedimentacije (taloženja) sirovog ulja tijekom 14 dana i vakuum filtracije dobiveno je 128 mL finalnog ulja (hladno prešano ulje podlanka). U nusproduktu prešanja (pogači) zaostalo je 16,68 % ulja što znači da je ostvaren stupanj djelovanja preše od 60,66 %. Primjenom nastavka za izlaz pogače (N) većeg promjera (8, 10, 12 mm) proizvedena je manja količina hladno prešanog ulja uz veći zaostatak ulja u pogači i manji stupanj djelovanja preše. Razlog tome je taj što se primjenom većeg nastavka za izlaz pogače tijekom prešanja u sustavu stvara manji tlak koji utječe na manje iskorištenje ulja.

U **Tablici 12** vidljivi su rezultati ispitivanja utjecaja temperature zagrijavanja glave preše za izlaz pogače ($T = 80, 90\text{ i }100\text{ }^{\circ}\text{C}$) pri konstantnom $N = 6\text{ mm}$ i $F = 20\text{ Hz}$ na iskorištenje proizvedenog ulja. Zagrijavanjem glave preše na temperaturu 80°C , prešanjem sjemenke podlanka, proizvedeno je 165 mL sirovog ulja temperature $38\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakon sedimentacije 14 dana i vakuum filtracije sirovog ulja dobiveno je 130 mL finalnog ulja (hladno prešano ulje). Analizom je utvrđen udio zaostalog ulja u pogači od 16,15% i udio vode 7,84% te stupanj djelovanja preše 61,91%.

Povećanjem temperature glave preše na 90°C proizvedeno je više sirovog ulja (170 mL) ali je porasla temperatura sirovog ulja na $42,2^{\circ}\text{C}$.

Nakon sedimentacije i vakuum filtracije sirovog ulja dobiveno je više finalnog hladno prešanog ulja podlanka (140 mL) uz veći stupanj djelovanja preše 64,25%. U pogači je utvrđen manji udio zaostalog ulja 15,16%.

Zagrijavanjem glave preše tijekom prešanja na 100 °C proizvedena je manja količina sirovog ulja kao i hladno prešanog ulja (95 mL) u odnosu na temperaturu 80 °C i 90 °C. Iz navedenog ispitivanja zapaža se da je veća proizvodnja finalnog hladno prešanog ulja podlanka ostvarena kod $T = 90^{\circ}\text{C}$ uz konstantne uvjete $N = 6 \text{ mm}$ i $F = 20 \text{ Hz}$.

Utjecaj frekvencije elektromotora tj. brzine pužnice (20, 25, 30 Hz) tijekom prešanja sjemenki podlanka uz konstantne uvjete $N = 6 \text{ mm}$ i $T = 80^{\circ}\text{C}$, na iskorištenje ulja prikazan je u **Tablici 13**.

Rezultati istraživanja pokazuju da se primjenom frekvencije elektromotora od 20 Hz proizvelo 165 mL sirovog ulja temperature 38 °C. Nakon sedimentacije i vakuum filtracije dobiveno je 130 mL finalnog hladno prešanog ulja podlanka. Udio zaostalog ulja u pogači je 16,15% a izračunom je utvrđen stupanj djelovanja preše 61,91%. Porastom frekvencije elektromotora tj. brzine pužnice tijekom prešanja na 25 Hz i 30 Hz proizvedena je manja količina sirovog ulja podlanka. Nakon sedimentacije i vakuum filtracije dobivena je i manja količina finalnog ulja (hladno prešano ulje). Razlog ovoj pojavi je taj što se porastom brzine pužnice, prešanjem iste količine ulazne sirovine 0,5 kg, smanjuje vrijeme zadržavanja sjemenke u sustavu visokog tlaka što rezultira smanjenjem iskorištenja ulja. Zapaža se i porast zaostalog ulja u pogači te smanjenje stupnja djelovanja preše.

Analizom osnovnih parametara kvalitete (Pbr, SMK, Abr, TB) svježe proizvedenog hladnog prešanog ulja utvrđeno je da je ulje dobre kvalitete. Ulje ima vrijednost peroksidnog broja (Pbr) 0,5 mmol O_2/kg , SMK 1% (izraženo na oleinsku kiselinu) i udio vode 0,04% što je u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima NN 41/2012 (**Tablica 14**). U proizvedenom hladno prešanom ulju određene su i kemijske karakteristike potrebne za njegovu identifikaciju: jodni broj (140,83 $\text{gI}_2/100 \text{ g}$) i saponifikacijski broj (193,09 mgKOH/g), a čije vrijednosti odgovaraju literaturnim podacima.

Proizvedeno hladno prešano ulje podlanka korišteno je za ispitivanje utjecaja skladištenja kao i dodatka prirodnih antioksidansa na oksidacijsku stabilnost ulja tijekom šest mjeseci u tamnom prostoru pri sobnoj temperaturi. U **Tablici 15** prikazani su rezultati ovog ispitivanja. Dobiveni rezultati skladištenja uzoraka ulja podlanka u tamnom prostoru pokazuju da tijekom 6 mjeseci postepeno dolazi do porasta vrijednosti Pbr s vremenom skladištenja.

Uzorak ulja podlanka bez dodanog antioksidansa (kontrolni uzorak) nakon 6 mjeseci skladištenja ima Pbr 17,5 mmol O₂/kg. Vidljivo je da ulje nakon 3 mjeseca skladištenja postiže graničnu vrijednost Pbr prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (NN 41/12). Dodatkom ispitivanih prirodnih antioksidansa (ekstrakt ružmarina tip Oxy Less CS, ekstrakt zelenog čaja i ekstrakt nara) udjela 0,2% postiže se veća održivost ulja podlanka tj. veća otpornost ulja prema oksidacijskom kvarenju.

Korištenjem ekstrakta ružmarina Oxy Less CS (0,2%) postiže se najbolja zaštita ovog ulja od oksidacije nakon 6 mjeseci skladištenja. Vrijednost Pbr (6,31 mmol O₂ /kg) je još uvijek ispod max. dozvoljene prema Pravilniku.

Primjenom ekstrakta nara (0,2%) ostvarena je veća efikasnost zaštite ulja podlanka od oksidacije u odnosu na dodatak ekstrakta zelenog čaja (0,2%). Ekstrakt nara je usporio oksidacijsko kvarenje ovog ulja te je nakon 6 mjeseci skladištenja dobivena vrijednost Pbr 8,82 mmol O₂/kg. Dodatkom ekstrakta zelenog čaja vrijednost Pbr je nakon 6 mjeseci 10,92 mmol O₂/kg.

Tijekom skladištenja ulja podlanka dolazi i do polaganog porasta vrijednosti SMK u kontrolnom ulju, ali i u uzorcima ulja s dodatkom prirodnih antioksidansa.

6. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata istraživanja utjecaja parametara prešanja i skladištenja na iskorištenje i oksidacijsku stabilnost hladno prešanog ulja podlanka (*Camelina sativa* L.), mogu se izvesti sljedeći zaključci:

1. Veličina otvora nastavka za izlaz pogače utječe na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja.
2. Veća količina proizvedenog sirovog ulja i hladno prešanog ulja podlanka dobivena je primjenom veličine otvora za izlaz pogače 6 mm uz konstantnu frekvenciju elektromotora 25 Hz i temperaturu zagrijavanja glave preše za izlaz pogače na 80 °C.
3. Temperatura zagrijavanja glave preše utječe na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja sjemenke podlanka.
4. Zagrijavanjem glave preše na 90 °C proizvedena je veća količina sirovog ulja i hladno prešanog ulja podlanka te je manji udio zaostalog ulja u pogači u odnosu na primjenu 80 °C i 100 °C (N= 6 mm, F= 20 Hz).
5. Frekvencija elektromotora (brzina pužnice) utječe na iskorištenje ulja tijekom hladnog prešanja.
6. Prešanjem sjemenke podlanka kod frekvencije elektromotora 20 Hz (N= 6 mm, T= 80 °C) proizvedena je veća količina sirovog i hladno prešanog ulja uz manji udio zaostalog ulja u pogači u odnosu na primjenu 25 i 30 Hz.
7. Proizvedeno hladno prešano ulje podlanka pokazuje visoku kvalitetu jer sadrži niske vrijednosti peroksidnog broja (0,5 mmolO₂/kg) i SMK (1%) te mali udio vode (0,04%) uz nešto povećan udio netopljivih nečistoća (0,36%) prema Pravilniku.
8. Vrijednosti jodnog broja i saponifikacijskog broja potvrđuju identifikaciju ulja podlanka (*Camelina sativa* L.).
9. Skladištenjem ulja podlanka tijekom 6 mjeseci pri sobnoj temperaturi u tamnom prostoru došlo je do znatnog porasta Pbr naročito u 5. i 6. mjesecu (17,5 mmol O₂ /kg).

10. Dodatkom ekstrakta ružmarina tipa Oxy Less CS (0,2%) postiže se veća stabilizacija ulja podlanka prema oksidacijskom kvarenju nakon 6 mjeseci skladištenja u odnosu na primjenu ekstrakta zelenog čaja i ekstrakta nara (0,2%).
11. Ekstrakt nara (0.2%) ostvaruje bolju zaštitu ulja od oksidacijskog kvarenja, Pbr je nakon 6 mjeseci skladištenja manji u odnosu na ekstrakt zelenog čaja.

7. LITERATURA

- Abramovič H, Abram V: Physico-chemical properties, composition and oxidative stability of *Camelina sativa* oil. *Food Technology and Biotechnology* 43: 63–70, 2005.
- Abramovič H, Abram H: Effect of added rosemary extract on oxidative stability of *Camelina sativa* oil. *Acta agriculturae Slovenica* 87 (2): 255-261, 2006.
- Ahn JH, Kim YP, Seo EM, Choi YK, Kim HS: Antioxidant effect of natural plant extracts on the microencapsulated high oleic sunflower oil. *Journal of Food Engineering* 84: 327-334, 2008.
- Bandoniene D, Pukalskas A, Venskutonis P, PR and Gruzdiene: Preliminary screening of antioxidant stability in canola oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 80, 2000.
- Bockisch M: *Fats and oils handbook*. AOCS Press Champaign Illinois, str. 56, 1998.
- Budin JT, William Breene M, Putnam DH: Some Compositional properties of Camelina (*Camelina sativa* L.) seeds and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 72: 309-315, 1995.
- Čorbo S: *Tehnologija ulja i masti*. Univerziteti udžbenik. Sarajevo, str. 36, 2008.
- Deuel HJ: *The Lipids*. Interscience publishers, New York, str. 10, 1951.
- Dimić E, Turkulov J: *Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, 32-33, 2000.
- Dimić E: *Hladno ceđena ulja*. Tehnološki fakultet, Novi sad, str. 47, 2005.
- Eidhin DN, Burke J, O'Beirne D: Oxidative Stability of ω 3-rich Camelina oil and Camelina oil-based spread compared with plant and fish oils and sunflower spread. *Journal of Food Science* 68: 345-353, 2003.
- Eskin NAM, Przybylski R: *Antioxidants and shelf life of foods*. In Eskin NAM, Robinson DS: Food Shelf Life Stability. CRS press, NY, Washington, 2001.
- Gray JI: Measurement of Lipid Oxidation: A Review. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 55: 539-546, 1978.
- Hraš AR, Hadolin M, Knez Z, Bauman D: *Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with α -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil*. Food Chem. 71, 2000.
- Imbrea F, Jurcoane S, Halmajan HV, Duda M, Botos L: *Camelina sativa*: a new source of vegetal oils. *Romanian Biotechnological Letters* 16: 6263–6270, 2011.
- Karlson P: *Biokemija*. Školska knjiga, Zagreb, str. 206, 1993.
- Koprivnjak O: *Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola*. MIH doo, Poreč, str. 43, 2006.

- Labuza TP, Dugan LR: Kinetics of Lipid Oxidation in Foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 3: 355-405, 1971.
- Laubli MW, Bruttal PA: Determination of the Oxidative Stability of Fats and Oils: Comparison between the Active Oxygen Method (AOCS cd 12-57) and the Rancimat Method. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 11: 63-69, 1986.
- Lunn J, Theobald HE: *The health effects of dietary unsaturated fatty acids*, str.183, 2006
- Mandić ML: *Znanost o prehrani*. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, str. 23, 2007
- Martin-Polvillo M, Marquez-Ruiz G, Dobarganes MC: *Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature*. *Journal of the American Oil Chemists Society* 81, 2004.
- Merrill LI, Pike OA, Ogden LV, Dunn ML: Oxidative Stability of Conventional and High-Oleic Vegetable Oils With Added Antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists Society* 85,2008
- Min DB, Smouse TH: Flavor Chemistry Of Food and Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 3: 58-72, 1985.
- Moslavac T: *Tehnologija ulja i masti*. Interna skripta. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2013.
- Moslavac T: *Tehnologija ulja i masti*. Interna skripta. Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2015.
- Oštrić-Matijašević B, Vidmar-Andrejašić L: *Autooksidacija lipida*. Savjetovanje tehnologije industrije ulja, Beograd, str. 25, 1989.
- Oštrić-Matijašević B, Turkulov J: *Tehnologija ulja i masti*. Tehnološki fakultet, Novi Sad, str.72, 1980.
- Pašić M: Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom *tert*-butilhidrokinona i prirodnih antioksidansa. *Specijalistički rad*. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2010.
- Paterson HBW: Handling and storage of oilseeds, fats and meal. *Food Chemistry* 52: 249-253, 1989.
- Petrik J: *Polifenoli-Antioksidansi*. Zavod za medicinsku biokemiju i hepatologiju. Zagreb, 2009.
- Pilgeram AL, Sands DC, Boss D, Dale N, Wichman D, Lamb P, Lu C, Barrows R, Kirkpatrick M, Thompson B, Johnson DL: *Camelina sativa*, A Montana Omega-3 and Fuel Crop. [online]<<https://www.hort.purdue.edu/newcrop/ncnu07/pdfs/pilgeram129-131.pdf>>2007,

Pristupljeno 27. veljače 2016.

Pokorny J, Yanishlieva N, Gordon M: *Antioxidant in Food*. Woodhed Publishing, USA, str.103, 2001.

Rade D, Mokrovčak Ž, Štrucelj D: *Priručnik za vježbe iz kemije i tehnologije lipida*. Durieux, Zagreb, str. 63, 2001.

Rade D, Škevin D: *Maslinovo ulje i zdravlje – važnost maslinovog ulja u prehrani*. Popularni stručni članci iz područja PBN-a, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Zagreb, 2004.

Sabliov CM, Fronczek C, Astete CE, Khachaturyan L, Leonardi C: Effects of Temperature and UV light on Degradation of α -Tocopherol in Free and Dissolved Form. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86, 2009.

Shahidi F, Zhong Y: *Antioksidants: Regulatory status*. Bailey's Industrial Oil and Fats Products. Newfoundland, Canada, str. 152, 2005.

Sikorski ZE: *Chemical and functional properties of food components*. CRC Press, USA, 2003

Simopoulus, AP: The Importance of the Omega-6/Omega-3 Fatty Acid Ratio in Cardiovascular Disease and Other Chronic Diseases. *Experimental Biology and Medicine* 233: 674-688, 2008.

Subhashinee Wijerante SK, Amarowicz R, Shahidi F: Antioxidant Activity of Almonds and Their By-products in Food Model Systems. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 83:223-230, 2006.

Suja KP, Abraham JT, Thamizh SN, Jayalekshmy A, Arumughan C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. *Food Chemistry* 84: 393-400, 2004.

Swern D: *Industrijski proizvodi ulja i masti po Baileyju*. Nakladni zavod Znanje, Zagreb, str. 53, 1972.

Szterk A, Roszko M, Sosinska E, Derewiaka D, Lewicki PP: Chemical Composition and Oxidative Stability of Selected Plant Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87:637-645, 2010.

Teh SS, Birch J: Physicochemical and quality characteristics of cold-pressed hemp, flax and canola seed oils. *Journal of Food Composition and Analysis* 30: 26-31, 2013.

Topallar H, Bayrak Y, Iscan M: A Kinetic study on the autooxidation of sunflowerseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74: 1323-1327, 1997.

- Tyagi VK, Vasishtha AK: Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73: 499-506, 1996.
- Volmut K: Oksidacijska stabilnost biljnih ulja s dodatkom propil galata i ekstrakta ružmarina. *Specijalistički rad*. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2010.
- Vrbaški Ž: *Odabrana poglavlja tehnologije ulja i masti*. Viša tehnološka škola, Zrenjanin, str.24, 1972.
- Vučetin N: *Neobavezne informacije na komercijalnoj ambalaži*. Info pak, 2004.
- Warner K: Effects of the flavor and oxidative stability of stripped soy bean and sunflower oils with added pure tocopherols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 9906-9910, 2005.
- Weiss T: *Food Oils and their Uses*. The AVI Publishing Company Inc. Westport, USA, str. 295, 1970.
- Yanishlieva NV, Marinova EM: Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology* 103: 752-767, 2001.
- Zubr, J: Oil-seed crop: *Camelina sativa*. *Industrial Crops and Products*, 6: 113-119, 1997.
